Untersuchungen zur Spannungsrißkorrosion langsam gedehnter Feinkornbaustähle in strömendem, heißem, simuliertem Kesselspeisewasser

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Klaus Rippstein
aus Gleisenau

Erlangen 1986

1987 № 20

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Untersuchungen zur Spannungsrißkorrosion langsam gedehnter Feinkornbaustähle in strömendem, heißem, simuliertem Kesselspeisewasser

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
D O K T O R - I N G E N I E U R
vorgelegt von

Klaus R i p p s t e i n
aus Gleisenau

Erlangen 1986

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	28.10.1986
Tag der Promotion:	19.12.1986
Dekan:	Prof. Dr. H. Brand
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Kaesche
	Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2. Verwendete Werkstoffe	2
2.1 Probenmaterial	2
2.2 Metallographie	3
2.3 Mechanische Kennwerte	10
2.3.1 Zugversuche	10
2.3.2 Härtemessungen	10
3. Experimentelle Methodik	11
3.1 Vorgaben aus der Projektbeschreibung	11
3.2 Realisierung	11
3.2.1 Speisewassersimulation	11
3.2.1.1 Wasserkonditionierung	11
3.2.1.2 Temperaturen bis 220°C	12
3.2.2 Meßzelle für CERT-/Durchströmungsversuche	13
3.2.3 Verwendete Bezugselektrode	14
3.3 Versuchstechnik	16
3.3.1 Anlagendaten	16
3.3.1.1 Hydrodynamik	16
3.3.1.2 Leitfähigkeiten	18
3.3.2 Elektrochemische Messungen unter Normalbedingungen in Hilfselektrolyten	19
3.3.3 Elektrochemische Messungen in schlecht leitendem Hochdruck-/Hochtemperatur-Wasser	20

Seite

3.3.3.1 Meßaufbau 20
3.3.3.2 Kompensation des IR-Drops 20

3.3.3.2.1 Rechnerisch/Probleme und Vorgehen 20
3.3.3.2.2 Experimentell mittels Unterbrechermessungen 23
3.3.3.3 Korrelation Messung - Rechnung 23

3.3.4 CERT-Versuche 24

3.4 Auswertemethoden 25

3.4.1 Spannungsrißkorrosionsversuche 25
3.4.2 Beurteilung von Deckschichten 26

4. Ergebnisse 26

4.1 Elektrochemische Versuche in Hilfselektrolyten 26

4.1.1 Stromdichtepotentialkurven an 22NiMoCr37 26
4.1.2 Sulfide 26
4.1.3 Micro Corrosion Tests (MCT) 29
4.1.4 REM-/EDX-Untersuchungen an unkorrodierten-/korrodierten Stahlproben 35

4.2 Elektrochemische Messungen in Hochdruck-/Hochtemperatur-Wasser 36

4.2.1 Sauerstofffreie Fahrweise 36
4.2.2 Sauerstoffdotierte Fahrweise 36

Seite

4.3 Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen 39

4.3.1 Phänomen 39

4.3.1.1 Messung des freien Korrosionspotentials 39

4.3.1.2 Schadensform 42

4.3.1.3 Abhängigkeit der Spannungsrißkorrosion von Potential und Schwefelgehalt 42

4.3.2 Mechanistische Effekte und Rißausbreitungsgeschwindigkeiten (RAG) 46

4.3.2.1 Trennung Inkubationsphase/ Rißausbreitungsphase 46

4.3.2.2 Ermittlung wahrer Rißausbreitungsgeschwindigkeiten 49

4.3.3 Kinetik der Rißausbreitung 52

4.3.4 Einfluß von Einschlüssen auf Rißinitiierung und Rißausbreitung 54

4.4 In situ - Beobachtungen 59

4.4.1 Anlauffarben 59

4.4.2 Lichtmikroskopische Beobachtungen während CERT-Tests 59

4.5 Deckschichtmorphologie 61

4.5.1 REM-Außenhaut 61

4.5.2 REM Querschliffe 62

4.5.2.1 Sauerstofffreie Fahrweise 62

4.5.2.2 Sauerstoffdotierte Fahrweise 64

Seite

5. Diskussion 65

5.1 Elektrochemie in Hilfselektrolyten 65
5.2 Elektrochemische Messungen in Hochdruck-Hochtemperatur-Wasser 66
5.3 Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen 67
5.4 Einfluß von Sulfiden auf Rißinitiierung und Rißausbreitung 70
5.5 Modellvorstellung zur Spannungsrißkorrosion schwefelhaltiger Feinkornbaustähle in Hochdruck-Hochtemperaturspeisewasser 71
5.6 Deckschichtmorphologie 73
5.6.1 Sauerstofffreie Fahrweise 73
5.6.2 Sauerstoffdotierte Fahrweise 73

6. Zusammenfassung 75

7. Literaturverzeichnis 77

1. Einleitung

Feinkornbaustähle (FKB) werden in weiten Bereichen der Technik bei hochbeanspruchten geschweißten Bauteilen im Bereich Energieerzeugung, Offshore-Technik, Chemie- und Verfahrenstechnik eingesetzt. Im Kraftwerksbau finden warmfeste FKB als Material für Kesseltrommeln, Sammler, Wärmetauscher, Speisewasserbehälter, Rohrleitungen und Reaktordruckbehälter (RDB) Verwendung.

An Komponenten, die mit Hochtemperaturwasser beaufschlagt worden waren, traten in einigen Fällen sog. dehnungsinduzierte Korrosionsrisse auf (1-4). Die Vermeidung solcher Schäden ist von enormer sicherheitstechnischer und volkswirtschaftlicher Bedeutung. So beträgt der Gesamtverlust pro Ausfalltag für ein fossiles Kraftwerk etwa 1,8 Mio. DM, für ein nukleares Kraftwerk bis zu 3,5 Mio. DM (5). Damit erscheint eine über den jetzigen Kenntnisstand hinausreichende Erforschung dieser Phänomene dringend notwendig.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand darin, unter praxisrelevanten Bedingungen Einflußgrößen der Spannungsrißkorrosion (SpRK) zu bestimmen, zu quantifizieren und Grenzwerte abschätzen zu können. Darüber hinaus sollte es möglich sein, qualitative Aussagen zum Mechanismus zu machen.

2. Verwendete Werkstoffe

2.1 Probenmaterial

Während zunächst die Prüfung eines unlegierten Stahles (St35.8) und zweier niedriglegierter FKB (15 MnNi63/20MnMoNi55) vorgesehen war, ergaben sich beim vorbereitenden Studium damals neuester Veröffentlichungen (Stand: Mitte 1983) Hinweise auf einen Einfluß des Schwefelgehalts in un- und niedriglegierten Stählen auf das SpRK-Verhalten in Hochdruck- Hochtemperatur-(HDHT) Wässern (6, 7).
Es erfolgte daher ein Wechsel auf drei FKB nominell gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlichen Schwefelgehaltes. Die Materialien wurden von den Firmen bzw. Einrichtungen bezogen, mit denen im Rahmen des Projektes Zusammenarbeit vereinbart worden war (KWU, Erlangen; MPA, Stuttgart). Es handelt sich um sog. "KS"-Stähle, d.h. Schmelzen, die während der Herstellung auf chemische Zusammensetzung und mechanisch-technologische Eigenschaften geprüft wurden. Die Werkstoffbezeichnungen und chemischen Zusammensetzungen gibt Tabelle 1. Mit enthalten ist eine Vergleichsanalyse. Der Schwefelgehalt der Stähle reicht von 0,005 bis zu 0,022 Gew.%.

Tab.1 22 NiMoCr 37 Zusammensetzung in Gew. %

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
KS 01	a	.25	.24	.71	.009	.022	.41	.75	.95	.046	.11
	b	.26	.23	.74	.008	.018-.026	.46	.84	1.04	.045	
KS 02	a	.21	.21	.99	.005	.005	.54	.62	1.21	.03	.10
	b	.16	.20	.85	.004	.007	.52	.57	1.33	.022	
KS 05	a	.24	.20	.69	.010	.011	.48	.75	.71	.008	.19

a=MPA Stuttgart b=Kontrollanalyse

Tabelle 1:

2.2 Metallographie

Metallographische 3 d-Darstellungen des Gefüges geben die Abbildungen 1-3. Man erkennt im feinkörnigen Zwischenstufengefüge (Korngröße um 20 µm, obere Zwischenstufe) bevorzugt in den mit XZ gekennzeichneten Ebenen langgestreckte Ausscheidungen (AS), bei denen es sich nach EDX-Untersuchungen in nahezu allen Fällen um MnS der Typen I (KS 01/05) bzw. II (KS 02) handelt. Die Probennahme erfolgte so, daß die AS größtenteils senkrecht zur Zugrichtung orientiert sind. Einen qualitativen Eindruck der Verteilung der Sulfide im Stahl insgesamt geben die Abbildungen 4-6. Die Baumannabdrücke zeigen die sehr hohe Zahl an Sulfiden in diesen Stählen. Sulfidkennzahl bzw. Summenkennwerte sind in Tabelle 2 enthalten. Soweit Daten der MPA Stuttgart (ermittelt nach SEP 1570-71) vorlagen, sind sie mit eingetragen. Es ergeben sich teilweise signifikante Abweichungen der Resultate für gleiche Materialien, insbesondere für den hochschwefelhaltigen Stahl KS 01. Diese sind vermutlich auf Seigerungen im Material und damit auf ungenügende Statistik bei der Probenentnahme zurückzuführen. Daß von uns zur Bestimmung des Reinheitsgrades DIN 50602 (gültig ab 10/85) herangezogen wurde, dürfte die Ergebnisse nicht stark beeinflussen.

Vom Trend her zeigen sich mit steigendem Schwefelgehalt zwei Effekte:
Sowohl Anzahl als auch Größe der Sulfide nehmen zu; diesen Effekt verdeutlichen schematisch die Abbildungen 7 und 8, wonach (in doppelt logarithmischer Auftragung) der Abstand der Teilchen mit steigendem Schwefelgehalt ab- und ihre Anzahl linear zunimmt (8).

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgten ebenfalls. Abbildung 9 gibt ein Beispiel für die Mikrostruktur dieser Stähle:
Die Matrix enthält so viele Ausscheidungen (im allgemeinen Karbide der Zuschlagselemente), daß die Probe schwer durchstrahlbar wird. Korngrenzen sind durchgehend mit Ausscheidungen belegt (Abbildung 10). Es handelt sich um Sulfide der Zusammensetzung ((Ni, Mo, Cr, Fe) S).

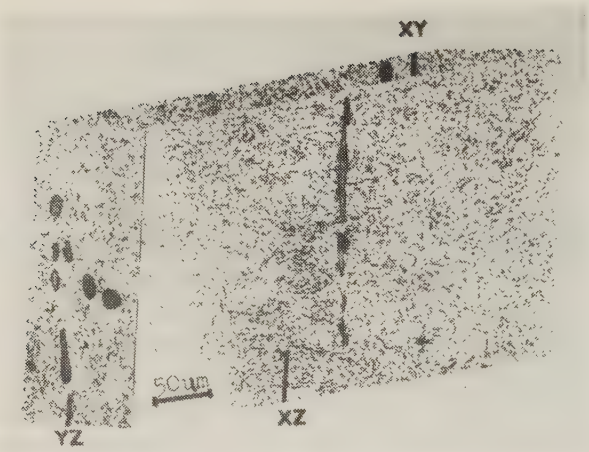

Abb. 1:

3d Bild KS 01:
Ätzung alk. HNO_3

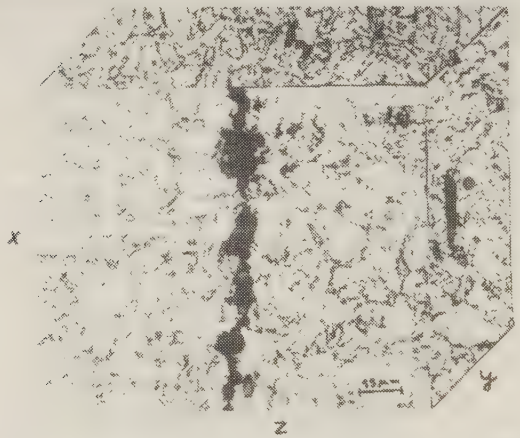

Abb. 2:

3d Bild KS 02:
Ätzung alk. HNO_3

KS05

XY

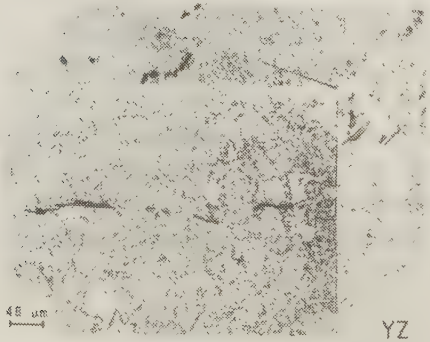

Abb. 3:

3d Bild KS 05:
Ätzung alk. HNO_3

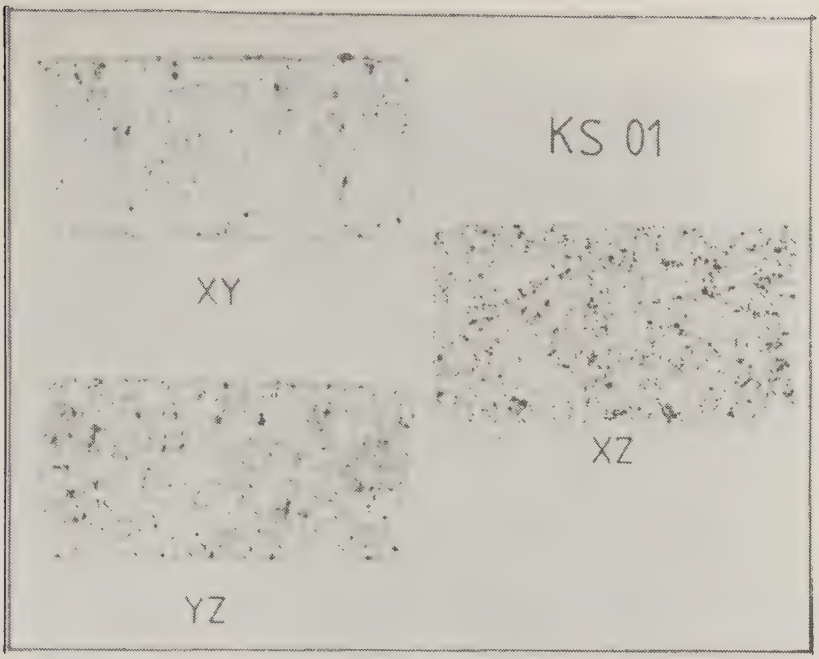

Abb. 4:
Baumannabdruck KS 01, 3 Ebenen

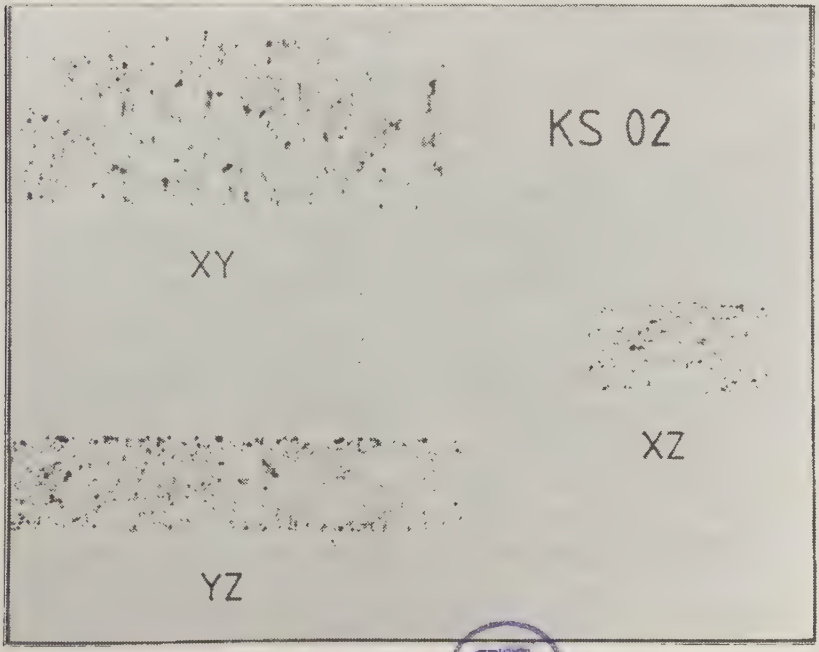

Abb. 5:
Baumannabdruck KS 02, 3 Ebenen

UNIV. LEIDEN BIBL.

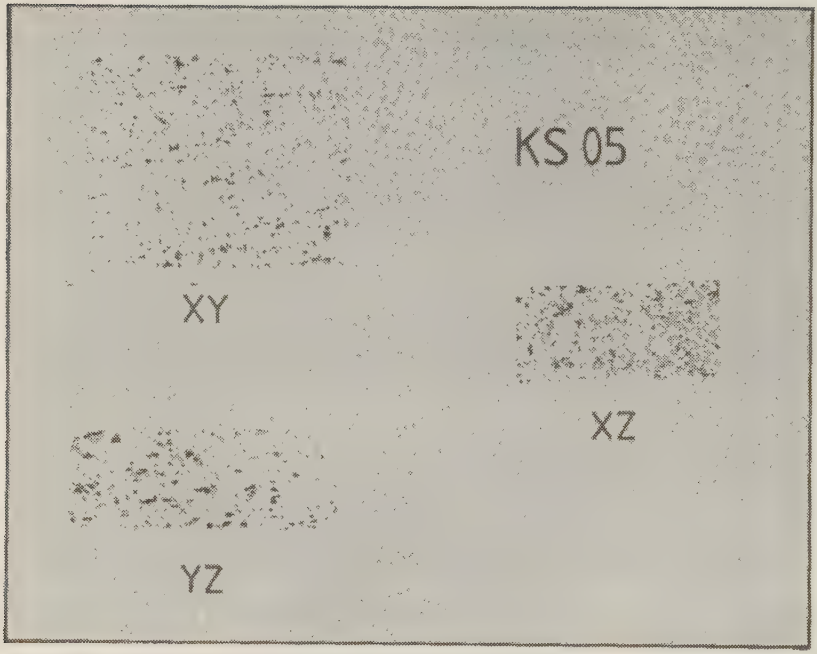

Abb. 6:
Baumannabdruck KS 05, 3 Ebenen

Tab.2; Reinheitsgrad nach DIN 50602

Stahl	Sulfid Kennzahl	Sulfid Summenkennwert
KS 01	[5] / 4	[190] / 90
KS 02	[3] / 3	[60] / 60
KS 05	[-] / 2-3	[-] / 80

[ ]≙MPA Stuttgart nach SEP 1570-71

Tabelle 2:

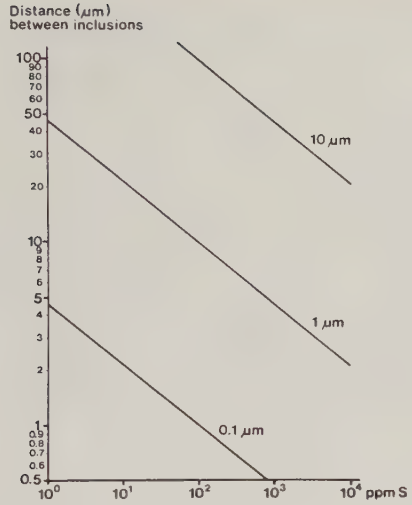

Abb. 7:

Teilchenabstand in Abhängigkeit von Schwefelgehalt und Teilchendurchmesser

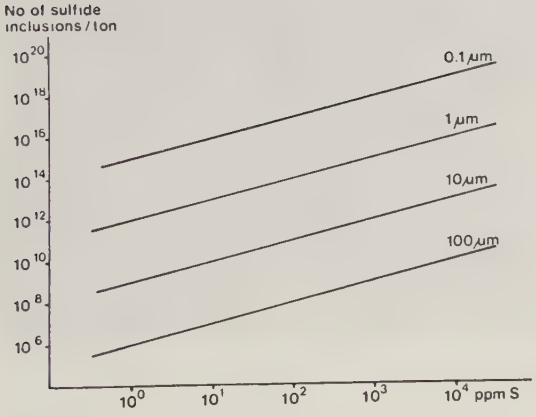

Abb. 8:

Teilchenzahl als Funktion des Schwefelgehaltes

Abb. 9:

TEM Bild: Korngrenzen mit Korngrenzenausscheidung

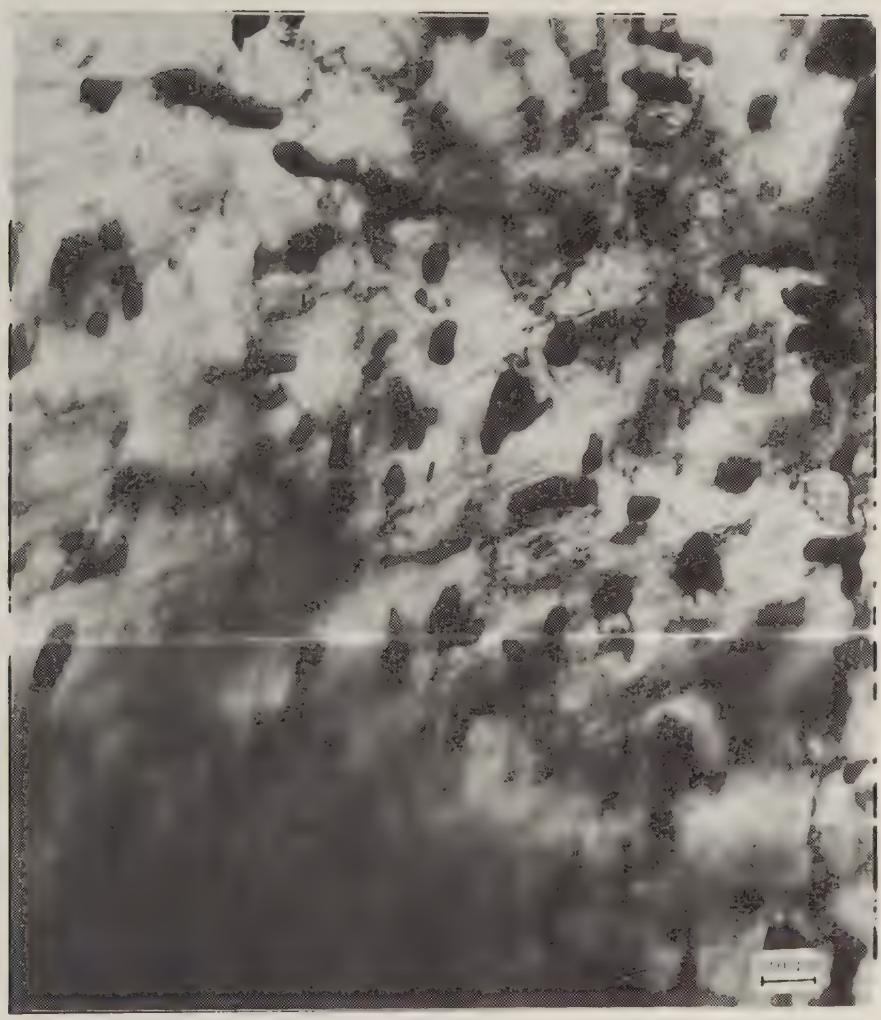

Abb. 10:
TEM Bild: Matrix und Matrixausscheidungen

2.3 Mechanische Kennwerte

2.3.1 Zugversuche

Tabelle 3 enthält Ergebnisse von Zugversuchen an Luft bei Raumtemperatur/220°C/350°C mit verschiedenen Dehnraten.

Tab. 3; Mech. Kennwerte; Sulfide senkrecht zur Zugrichtung

Werkstoff	$R_{p0,2}$ in MPa			R_M in MPa			A_5 in %			Z in %		
	RT	220°	350°	RT	220°	350°	RT	220°	350°	RT	220°	350°
KS 01	438 (415)	(405)	379	586 (567)	(540)	525	25 (17)	(19)	20	55	(61)	45
KS 02	500 (475)	(388)	431	656 (610)	(575)	585	20 (16)	(17)	21	62	(38)	56
KS 05	446		405	624		607	21		18	50		38

Quelle: MPA Stuttgart; ( )= eigene Messung

Tabelle 3:

Eigene Messungen sind markiert. Die Ergebnisse bezüglich Streckgrenze und Zugfestigkeit bei Raumtemperatur im schnellen (1%/s) und sehr langsamen (10^{-7} -10^{-5}/s) Zugversuch unterscheiden sich kaum. Bei Dehnraten kleiner 10^{-6}/s erscheint lediglich keine ausgeprägte Streckgrenze mehr. Auffällig ist, daß von uns geringere Werte der Bruchdehnung bestimmt wurden, was evtl. auf die Korrektur der Maschinensteifigkeit zurückgeführt werden kann.

2.3.2 Härtemessungen

Die Härte als HV 5 für alle drei Ebenen der untersuchten Werkstoffe wurde ebenfalls bestimmt (Tabelle 4). Die Unterschiede sind gering.

Tab. 4 Härtemessungen (HV5) in kp/mm^2

Werkstoff	XZ Ebene	XY Ebene	YZ Ebene
KS 01	195	198	199
KS 02	194	196	196
KS 05	197	204	200

Tabelle 4:

3. Experimentelle Methodik

3.1 Vorgaben aus der Projektbeschreibung

Bei der Versuchsführung waren folgende Parameter zu berücksichtigen:

Prüfmethode:	CERT (Constant Extension Rate Tensile)
Dehnraten:	10^{-7}/s - 10^{-5}/s
Medium:	Reinstwasser, das mit NH_3 auf einen pH von 8,5 gebracht wird. Damit korrespondiert eine Leitfähigkeit von 0,95 µS/cm bei 25°C (9)
Temperatur:	100°C-220°C
Strömung:	pauschal "strömend"
Sauerstoffgehalt:	< 5 ppb - 400 ppb

3.2 Realisierung

3.2.1 Speisewassersimulation

3.2.1.1 Wasserkonditionierung

Zur Erzeugung heißen strömenden simulierten Kesselspeisewassers findet eine ursprünglich von Rohlfs (10) aufgebaute Anlage Verwendung. Eine ausführliche Beschreibung erübrigt sich daher. Erläutert werden sollen hier nur interessierende Veränderungen bzw. Verbesserungen an dieser nach dem "closed loop" Prinzip arbeitenden Apparatur.

Die Alkalisierung mit Ammoniak wird nicht mehr über den pH-Wert der Lösung, sondern über die Leitfähigkeit kontrolliert. Diese Methode ist schneller und effizienter, da in ungepufferten Lösungen Glaselektroden lange zum Erreichen des Gleichgewichtswertes brauchen und zudem starker Alterung unterliegen. Ein druck-/temperaturbeständiger Geber (Sonderausführung der Firma Wösthoff) erlaubt zusätzlich die in situ-Messung der Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wird das bei Rohlfs (10) beschriebene Prinzip verwendet. Allerdings war die vorhandene Sauerstoffsonde durch eine verbesserte Konstruktion zu ersetzen, da die

Messung sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen zunächst nicht möglich war. In ständigem Kontakt mit dem Hersteller konnte dieses Problem gelöst werden. Die Meßgenauigkeit lag dann bei ± 1% des jeweiligen Meßbereiches. Rechnerisch entspricht dies einem minimalen Fehler von 0,1 µg/kg (ppb) im Bereich höchster Empfindlichkeit.Damit können Sauerstoffkonzentrationen auch unter 5 ppb sicher bestimmt werden. Die Regelung des Sauerstoffgehaltes, die bei Rohlfs (relativ hohe Sauerstoffkonzentration) noch über die Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks in einem N_2/O_2-Gemisch möglich war, erforderte hier den Einbau eines Regelkreises. Das Ausgangssignal des Sauerstoffmeßgerätes wird zur Ansteuerung eines Magnetventils eingesetzt. Damit konnte der Sauerstoffstrom gesteuert werden. Im Zusammenspiel von N_2-Partialdruck/O_2-Partialdruck und Regler sind kontrollierte Sauerstoffgehalte bis herab zu 15 ppb (±2 ppb) zu realisieren. Die Regelschwankungen liegen oberhalb 100 ppb um 3% des Sollwertes, unter 100 ppb bis 30 ppb bei 5% des Sollwertes.

3.2.1.2 Temperaturen bis 220°C

Die vorhandene Anlage konnte theoretisch druckseitig bis 200°C gefahren werden (pH_2O = 1,9 MPa). Temperaturseitig lag die Grenze bei 170°C, da sich die Regenerationsintervalle der Ionentauscherharze im ND-Teil mit steigender Rücklauftemperatur (bis über 70°C) dramatisch verkürzten. Gründe hierfür waren unterdimensionierte Kühler sowie Mängel in der Hauskühlanlage. Um die Temperaturdifferenz bis 220°C ausgleichen zu können, erwiesen sich druck- und temperaturseitige Maßnahmen als notwendig.

Druckseitig war dies eine Anhebung des Betriebsdrucks auf 3 MPa am Ende des HD-Teils, entsprechend einer maximalen Wassertemperatur von über 230°C. Der Abstand zur Versuchstemperatur dient als Sicherheit bei örtlichem Überhitzen in den Heizstäben. Die Druckanhebung bedingte die Überholung der Hauptpumpe, den Austausch des Rohrbündelwärmetauschers, den Einbau neuer Sicherheitseinrichtungen und den Umbau des Überströmreglers.

Temperaturseitig mußte vor allem die Rückkühlung verbessert werden. Hierzu wurden weite Abschnitte der HDHT-Rücklaufleitung mit

Abstrahlblechen versehen, sowie ein zusätzlicher großzügig dimensionierter Gegenstromkühler eingebaut.

Die Summe aller Maßnahmen führt zu einer Absenkung der Rücklauftemperatur auf maximal 40°C und damit zu einer Standzeiterhöhung der Ionentauscher um den Faktor 25.

3.2.2 Meßzelle für CERT/Durchströmungsversuche

Die Konstruktion sollte nachfolgende Bedingungen erfüllen:
- Zur Zugmaschine ausrichtbar, um Biegemomente zu vermeiden.
- Axiale Beweglichkeit eines Zugstempels unter Verzicht auf reibungsbehaftete Dichtelemente.
- Möglichkeit der Potentialmessung.
- Optische in situ-Beobachtung der Probe.
- Möglichst definierte Strömungsbedingungen.
- Aufnahme und Korrektur von Summenstromdichte-Potential-Kurven (SdP) in HDHT-Wasser.

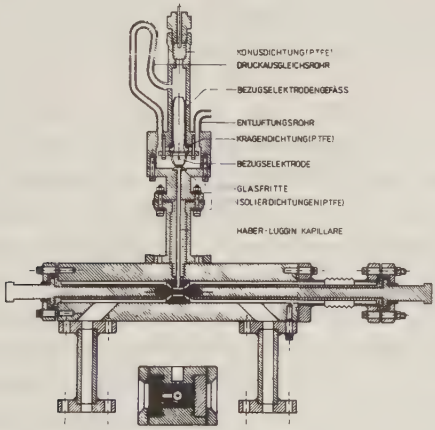

Abb. 11:
Durchströmungszelle für CERT-Versuche

Abbildung 11 zeigt die Ausführung (Werkstoff 1.4571). Durch den quadratischen Querschnitt sind plane Außenflächen gegeben. Dadurch ist mit Hilfe verstellbarer Stützelemente Justierbarkeit in der waagerecht liegenden Zugmaschine (Parkins-Konstruktion) gegeben.

Der Faltenbalg ermöglicht Probendehnung ohne Reibungsverluste und Leckagen. Allerdings erzeugt er durch seinen freien Querschnitt eine hydraulische Axialkraft von 1500 N bei 3 MPa.

Die Mittenbohrung der Durchströmungszelle nimmt die Zugstangen auf und bildet mit diesen einen annähernd konzentrischen Ringspalt.

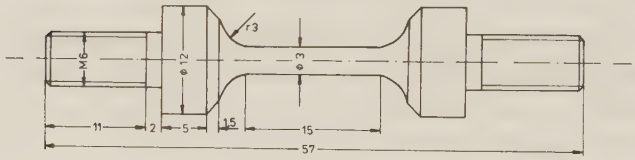

Abb. 12:
Rundzugprobe nach DIN 50125

Die Probe (Abbildung 12; Rundzugprobe d_5 nach DIN) wird vom teilbaren Strömungskegel umgeben, durch den die Kapillare der angeflanschten Bezugselektrode (mechanische Konstruktion siehe Rohlfs (10)) an die Probe geführt wird und der die Beobachtung der Probe durch eine Ausfräsung über ein Borosilikatschauglas (nach DIN 7080/40) zuläßt. Mit solchen Einsätzen läßt sich prinzipiell die Weite des Ringspalts um die Probe und damit die Reynoldszahl verändern. Die konzentrische Anordnung ermöglicht weiterhin eine Korrektur des Ohm´schen Spannungsabfalls zwischen der Kapillare der Bezugselektrode und der Meßelektrode (IR-Drop) von SdP-Kurven nach Kabanow (11). Die Zellwand bildet die Gegenelektrode. Sie ist vom Rest der Anlage und von der Versuchselektrode (VE) elektrisch isoliert. Die Isolation der VE gegenüber den Zugstangen wird durch PTFE-Hülsen bewirkt. Zur sicheren Vermeidung von Spaltkorrosion werden die Gewinde der Zugproben zusätzlich mit einem Dichtmittel aus dem Turbinenbau (Hylomar) mechanisch gegen die Zugstangen isoliert, ohne daß die elektrische Kontaktierung beeinflußt wird.

3.2.3 Verwendete Bezugselektrode (BE)

Als Bezugselektrode dient eine 0,1 n Ag/AgCl-Elektrode (+ 290 mV NHE/25°C). Diese Elektrodenbauart wird bei HDHT-Untersuchungen

häufig eingesetzt (12-15). Die Herstellung erfolgte elektrochemisch, indem ein Silberdraht bei einer Stromdichte von 8 mA/cm^2 135 min in 1 n HCl anodisch polarisiert wurde. Derart gefertigte Elektroden sind, wie in Vorversuchen festgestellt, thermisch hergestellten (16) bezüglich ihrer Langzeitstabilität überlegen.

Die Bezugselektrodenkonstruktion stellt weder eine interne, noch eine echte externe Bezugselektrode dar. Durch die Bauart kann sie sich bis auf ca. $70^{o}C$ erwärmen. Dies bedeutet eine maximale Temperaturdifferenz zwischen Spitze der Kapillare und BE von $150^{o}C$ und damit eine Potentialdifferenz zwischen heißem (Pluspol) und kaltem (Minuspol) Teil der Potentialsonde. MacDonald (17) gibt zwar Werte für diese Potentialdifferenz an, aber diese wurden im Vergleich Ag/AgCl (kalt) KCl/Ag/AgCl (heiß) gemessen. Damit ist das System nicht mit dem hier verwendeten identisch; von der prinzipiellen Unmöglichkeit, Diffusionspotentiale zu messen, abgesehen. In rein qualitativen eigenen Tests, bei denen versucht wurde, die Bezugselektrode berührungslos und ohne Induktionsströme mittels Heißluft auf Versuchstemperatur zu bringen, haben die Potentialänderungen den von MacDonald zitierten Rahmen weit überschritten.

Somit kann die Meinung von Rohlfs (10), daß sich Thermopotential und die, auch hier beobachtete, Verdünnung der Lösung in der Bezugselektrode mit der Versuchszeit als auf das Bezugselektrodenpotential gegensinnig wirkende Größen aufheben, nicht geteilt werden. Ebenso wird nicht versucht, die in Veröffentlichungen über Potentialmessungen in HDHT-Systemen häufig zitierten Umrechnungen der gemessenen Werte auf die Skala der NHE, z.B. nach Greely (18), zu übernehmen. Potentialwerte werden im folgenden als "gegen BE bei VT" angegeben. Mit VT ist die Temperatur an der Versuchselektrode gemeint.

3.3 Versuchstechnik

3.3.1 Anlagendaten

3.3.1.1 Hydrodynamik

Der erreichbare Massenstrom (0,122 kg/s) und die Spaltbedingungen in der Meßzelle bestimmen die Strömungsgeschwindigkeit. Daraus und mit den Abhängigkeiten der Viskosität und der Dichte von der Temperatur läßt sich die zu einer Versuchstemperatur T gehörende Re-Zahl nach Gleichung 1 angeben:

$$Re = v \cdot d \cdot \rho / \eta \; ; \qquad (1)$$

d = 4 A/U in m
v = Strömungsgeschwindigkeit in m/s
d = hydraulischer Durchmesser in m
A = Querschnitt des Ringspalts in m^2
U = Umfang des Ringspalts in m
η = dynamische Viskosität in kg/ms
ρ = Dichte in kg/m^3

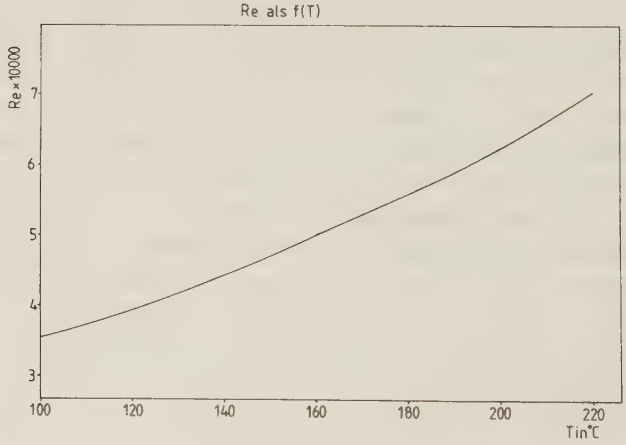

Abb. 13:

Reynoldszahl als Funktion der Temperatur;
Re = f(T); dm/dt= 0,12 kg/s; A = 1,06 cm^2

Abbildung 13 zeigt den apparativ möglichen Bereich der Re-Zahl in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur. Mit diesen Reynoldszahlen geht (unter der groben Annahme, daß weitere Randbedingungen, wie hydraulische Einlauflänge, gegeben sind) eine Veränderung der Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsgrenzschicht einher. Die Verwendung von Literaturdaten über Strömungsverhältnisse am konzentrischen Ringspalt (19, 20) liefert numerische Lösungen und ermöglicht die Auftragung der Geschwindigkeit relativ zur Wand des Innenkörpers als Funktion von Wandabstand und Temperatur (Abbildung 14).

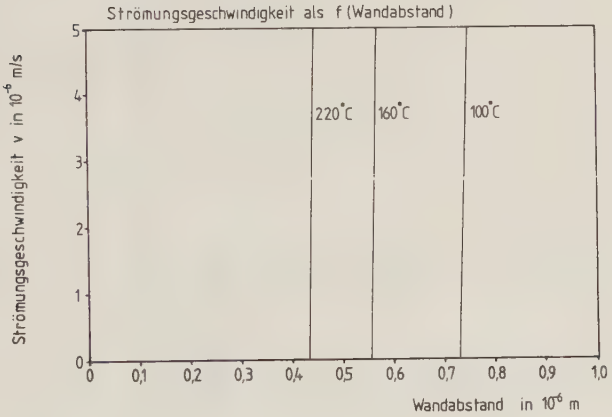

Abb. 14:
Grenzschichtdicke als Funktion des Wandabstandes

Mit steigender Temperatur nehmen die Nullpunkte der Geschwindigkeit ab. Diese "Grenzschichtdicken" liegen deutlich unter 1 µm. Der hohe Geschwindigkeitsgradient ist charakteristisch für turbulente Rohrströmungen.

3.3.1.2 Leitfähigkeiten

Die elektrische Leitfähigkeit (LF) des mit NH_3 alkalisierten Speisewassers als Funktion der Temperatur wurde mit Hilfe des LF-Gebers unmittelbar vor dem Eintritt in die Meßzelle bestimmt.

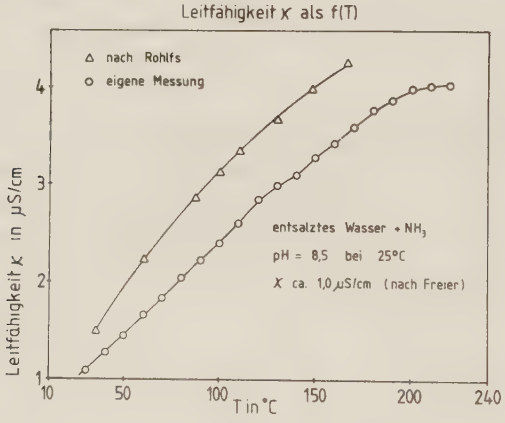

Abb. 15:

Leitfähigkeit ammoniakalischen Speisewassers als Funktion der Temperatur

Die Auftragung (Abbildung 15) zeigt, daß die LF-Sonde ihre Einsatzgrenze etwas oberhalb der maximal gefahrenen Versuchstemperatur hat. Mit eingezeichnet sind Leitfähigkeitsdaten von Rohlfs (10) bis 170°C. Die Werte liegen durchweg höher, was primär auf eine höhere Ausgangsleitfähigkeit bei 25°C zurückzuführen ist. Zu Leitfähigkeitsmessungen in HT-Wasser liegen weiter keine Literaturdaten vor.

3.3.2 Elektrochemische Messungen unter Normalbedingungen in Hilfselektrolyten

Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit des Speisewassers wurden potentiokinetische und quasistationäre SdP-Kurven in Boratpuffern verschiedenen pH-Wertes aufgenommen. Dieser Elektrolyt findet häufig Verwendung (10, 22), da er die Kinetik der Fe-Auflösung nicht beeinflussen soll. Der apparative Aufbau ist Standard und bedarf keiner Erläuterung. Die Elektroden wurden wie bei (23) vorbehandelt. Ergänzend erfolgten Untersuchungen an α-MnS, ebenfalls in Boratpuffern, sowohl außenstromlos als auch galvanostatisch.

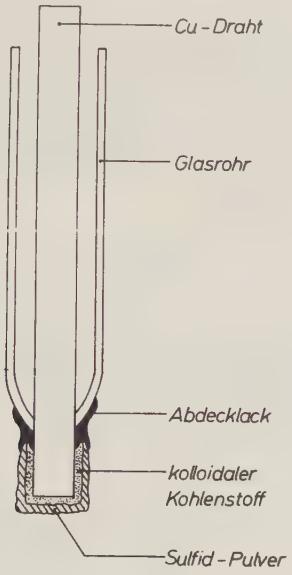

Abb. 16:
Aufbau der Sulfid-Pulverelektrode

Hier fanden Pulverelektroden (Abbildung 16) Verwendung, die durch Tauchen einer mit alkoholischer Graphitsuspension überzogenen Drahtelektrode in MnS-Pulver hergestellt werden. Aufgrund der

Porösität dieser Elektroden können keine Stromdichten angegeben werden.

Um Aussagen über den Anteil "aktiver" und "inaktiver" Sulfide im Stahl zu erhalten, wurden sogenannte Micro Corrosion Tests (MCT) durchgeführt (24). Hierbei taucht man polierte Proben in lufthaltige 3%-ige Chloridlösungen. Die Tauchzeiten liegen zwischen 60 s und 180 s. Anschließend erfolgt mikroskopisch die Beurteilung der Art des Sulfidangriffs sowie des Anteils der angegriffenen Sulfide.

3.3.3 Elektrochemische Messungen in schlecht leitendem Hochdruck-/Hochtemperatur-Wasser

3.3.3.1 Meßaufbau

Zur Ermittlung potentiokinetischer SdP-Kurven wird die übliche Anordnung, bestehend aus Potentiostat und Schrittmotor sowie einem x-y-Schreiber zur Aufnahme des Meßsignals benutzt.

3.3.3.2 Kompensation des IR-Drops

3.3.3.2.1 Rechnerisch; Probleme und Vorgehen

Da die Zellgeometrie die Forderung nach Zylindersymmetrie erfüllt und für die ständige Erneuerung des Elektrolyten gesorgt ist, kann der IR-Drop aus der bei Kabanov (11) zitierten Formel:

$$\Delta\varepsilon = i \cdot R^* \; ; \qquad (2)$$

$$R^* = (r/k) \cdot \ln(r+a)/r \qquad (3)$$

$\Delta\varepsilon$ = Potentialabfall zwischen Kapillare und Meßelektrode in V
R^* = Elektrolytwiderstand in Ωm^2
i = Stromdichte in A/m^2
r = Probenradius in m
a = Abstand Kapillare-Meßelektrode in m
k = Leitfähigkeit in $1/\Omega m$

bestimmt werden. Entscheidend geht hierbei die Leitfähigkeit mit ein. Diese konnte recht genau gemessen werden. Eine Unsicherheit stellt der jeweilige Abstand der Kapillare zur Meßelektrode dar.

Um den Druckstoß beim Anfahren abfangen zu können, mußte die Glaskapillare mit PTFE-Zwischenscheiben von der Fritte des BE-Gefäßes getrennt werden. Diese verändern ihre Geometrie während längerer Versuche unkontrollierbar. Hinzu kommt eine leichte Exzentrizität der Probe durch Ausknicken des Faltenbalgs bei Druckbelastung. Beide Störgrößen können, je nach Versuch, den Abstand der Kapillare bis zu $\pm$ 0,25 mm gegenüber dem Ausgangswert verändern. Durch optische Beobachtung war es möglich, dies zu erfassen und im Resultat zu berücksichtigen.

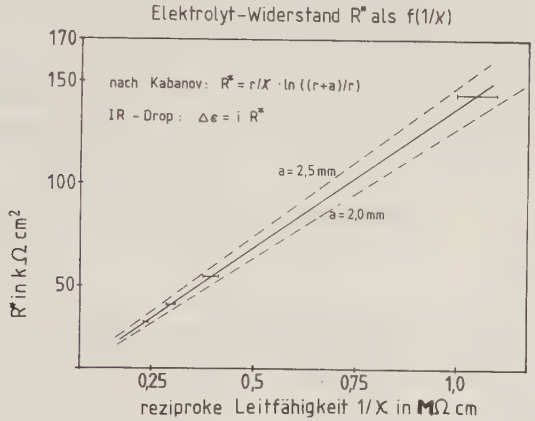

Abb. 17:

Elektrolytwiderstand R* als Funktion der reziproken Leitfähigkeit

In Abbildung 17 ist der so ermittelte Widerstand R* über dem Reziprokwert der Leitfähigkeit aufgetragen. Mit enthalten sind die Streuungen der Leitfähigkeitsmessung und die Veränderung des Kapillarabstandes. Der relativ große Abstand wurde gewählt, um die Strömung entlang der Probe nicht übermäßig zu stören.

Von 25°C bis 220°C nimmt R* von ca. 150 kΩ cm^2 auf ca. 30 kΩ cm^2 ab.

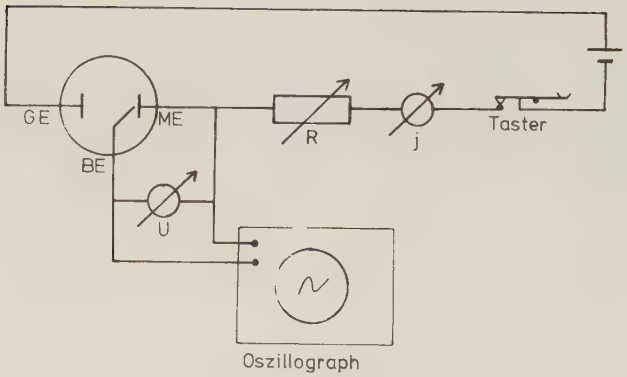

Abb. 18:

Prinzipschaltung der galvanostatischen Unterbrechereinheit

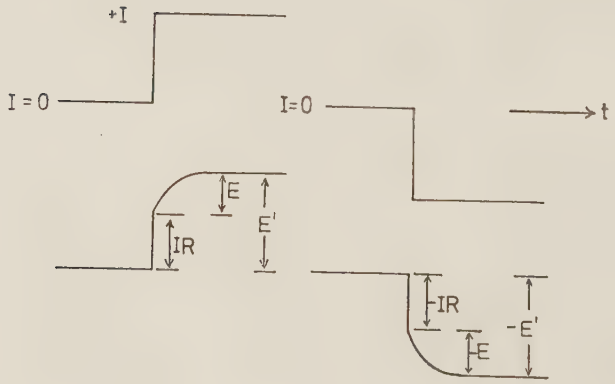

Abb. 19:

Potentialantwort auf sprunghafte Stromänderung

3.3.3.2.2 Experimentell mittels Unterbrechermessungen

Den prinzipiellen Aufbau einer galvanostatischen Unterbrechereinheit zeigt Abbildung 18, das Meßsignal Abbildung 19. Durch einen schnellen elektronischen Schalter (Schaltzeit < 1 µs) kann von "strombelastet" auf "nicht strombelastet" umgeschaltet werden. Die Potentialantwort des Systems wird mit Hilfe eines Oszillographen aufgezeichnet. Hier finden sowohl analoge als auch digitale Speicheroszillographen Verwendung. Entscheidend ist die Schnelligkeit des Schalters, da nach Falk und Lange (26) der Meßeffekt deutlich weniger als 100 µs dauert. Das Signal besteht im allgemeinen aus dem zeitlich linearen Ohm´schen und einem kapazitiven Anteil. Der Ohm´sche Anteil IR stellt die Störgröße dar. Diese wird vom, durch Strombelastung erzeugten Potential $\pm$ E´ abgezogen und man erhält das zum jeweiligen Strom gehörende wahre Potential E. Mit Hilfe dieser Methode ist es nach umfangreichen Vorversuchen möglich, den IR-Drop experimentell zu bestimmen. Dies geschieht mit kathodischen Summenströmen von bis zu -400 µA, entsprechend einer Stromdichte von ca. -90 µA/cm^2.

3.3.3.3 Korrelation Messung - Rechnung

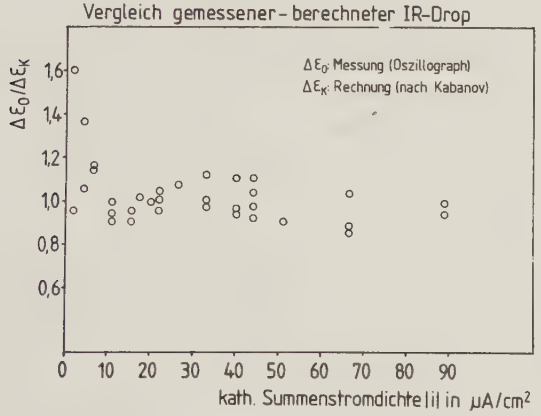

Abb. 20:

Korrelation zwischen IR-Drop-Messung und IR-Drop-Berechnung

In Abbildung 20 sind über der Summenstromdichte |i| die Verhältnisse $\varepsilon_O/\varepsilon_K$ für verschiedene Tests aufgetragen. ε_O stellt den mittels Oszillographen bestimmten IR-Drop, ε_K den über die Leitfähigkeit ermittelten dar. Theoretisch wäre das Verhältnis 1 zu erwarten. Man erkennt, daß bei $|i| < 11\ \mu A/cm^2$ die Messung zu einer Überschätzung des IR Drops führen kann, ansonsten aber gute Übereinstimmung der beiden Methoden besteht. D.h., daß aus der Kenntnis von Elektrolytleitfähigkeit und Zellgeometrie die Bestimmung des IR-Drops hinreichend genau möglich ist.

3.3.4 CERT-Versuche

Die auf eine Rauhtiefe von ca. 8 µm geschliffenen Proben werden mit alkoholischer Diamantsuspension bis auf eine Rauhtiefe von 2 µm poliert; anschließend im Ultraschallbad zuerst mit Ethanol, dann mit Aceton gereinigt. Das Einschrauben in die Zugstangen erfolgt mit Handschuhen, um eine Kontamination der Oberflächen zu vermeiden.

Nach dem Einbau in die Meßzelle werden alle Flanschverbindungen und Rohrverschraubungen mit Ausnahme des Strömungskegelblindflansches mittels Drehmomentschlüssel kontrolliert so angezogen, daß maximale Vorspannkräfte wirken. Vor Einsetzen des Strömungskegels wird der Abstand der Kapillare der Bezugselektrode zur Versuchselektrode bestimmt. Die Güte der elektrischen Isolierung zwischen Probe und Zellwand einerseits und Ein- und Auslauf der Meßzelle andererseits kann durch Widerstandsmessungen überprüft werden. Versuche wurden erst dann begonnen, wenn die Ohm´schen Widerstände im ungefluteten Zustand mehr als 25 MΩ betrugen; anderenfalls erfolgte Demontage und Neuisolierung.

Nach dem Einstellen der gewünschten Wasserparameter im, über den Bypass drucklos mit geringem Pumpenhub laufenden Hauptkreis, kann die Zelle durch Öffnen der Absperrhähne geflutet werden. Sobald sich der Betriebsdruck aufgebaut hat, wird auf Vollhub hochgefahren. Anfahren mit Vollhub ist aufgrund auftretender starker Rohrschwingungen im drucklosen Zustand (Pulsdämpfer keine Funktion) nicht möglich.

Nach dem Anfahren steigt die Sauerstoffkonzentration im Meßkreis durch die aus der Zelle gespülte Luft zunächst an. Daher sind drucklos stets niedrigere Startkonzentrationen als die im Versuch beabsichtigten eingestellt. Bei sauerstofffreier Fahrweise ist ca. 12-15 Stunden mit Stickstoff vorzuspülen. Sobald über die Regelung ca. 80% der gewünschten Sauerstoffkonzentration stabilisiert sind, kann das Aufheizen mit 0,1 K/s beginnen. Durch Desorptionseffekte tritt gelegentlich nochmals ein leichter Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wird die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes abgewartet und dann mit dem Zugversuch begonnen. Die Dehnraten betragen $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}, $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} und $2 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}. Registriert werden Versuchszeit, Last, Elektrodenpotential sowie die Anlagendaten: Einlaßleitfähigkeit, in situ Leitfähigkeit, Rücklaufleitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, Versuchstemperatur, Rücklauftemperatur und pH-Wert. Durch das Schauglas ist optische in situ Beobachtung der Probe möglich.

3.4 Auswertemethoden

3.4.1 Spannungsrißkorrosions-Versuche

Prinzipiell mögliche SpRK-Kriterien sind Bruchdehnung, Bruchlast, Bruchenergie und Brucheinschnürung, sowie die Bestimmung von Eindringtiefen der SpRK und Anzahl von Sekundärrissen. Im vorliegenden System erwies sich u.a. die Brucheinschnürung als geeignetes Kriterium zur phänomenologischen Beschreibung der Resultate, während die Auswertung des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes wenig hilfreich war. Die Bestimmung der Brucheinschnürung geschieht mit Hilfe eines Makroskops der Firma Wild bei 120-facher Vergrößerung. Besonderer Wert wird auf eine senkrecht stehende Probe gelegt, was mit Hilfe einer Einschraubhalterung zu realisieren ist. Die Brucheinschnürung kann damit bis auf $\pm 2{,}5\%$ bestimmt werden.

SpRK-Anteile auf den Bruchflächen werden bezüglich Eindringtiefe und Morphologie des Schadens elektronenoptisch im REM untersucht.

3.4.2 Beurteilung von Deckschichten

Deckschichten werden ebenfalls im REM an Probenoberflächen und Querschliffen untersucht. Wegen des Auftretens meist dünner Schichten erweist sich das Lichtmikroskop als wenig geeignet.

4. Ergebnisse

4.1 Elektrochemische Versuche in Hilfselektrolyten

4.1.1 Stromdichtepotentialkurven an 22NiMoCr3 7

Die drei Schmelzen werden in ruhenden sauerstofffreien Boratpuffern mit pH-Werten von 7, 8 und 9 untersucht. Die Abbildungen 21 bis 23 zeigen typische Resultate.

Prinzipiell besteht kein Unterschied zwischen den Stählen: Vom Ruhepotential ausgehend erscheint ein, je nach pH-Wert ausgeprägter, Aktivbereich, an den sich ein breiter Passivbereich, gefolgt von transpassivem Verhalten, anschließt. Bei schnellem Potentialvorschub (200 mV/min) wird keine Passivität erreicht. Im anodischen Teil der SdP-Kurven treten nach Überschreiten des Passivierungspotentials Peaks geringer Höhe auf. Für höhere Schwefelgehalte (0,022 Gew.%) läßt sich ein Doppelpeak auflösen, bei niedrigeren Schwefelgehalten findet sich ein Peak zwischen +100 und +300 mV (NHE).

4.1.2 Sulfide

FeS: Das freie Korrosionspotential in sauerstofffreien Boratpuffern ist vom pH der Lösung abhängig (Abbildung 24). Als Steigung werden 29 mV/pH ermittelt. Eine sehr geringe Polarisation mit $j = +1$ µA verschiebt die Werte um ca. 15 mV ins Anodische. Bei Polarisation mit mehr als 1 µA zeigt sich, daß FeS annähernd ideal polarisierbar ist; 10 µA führen zu einer Verschiebung des Poten-

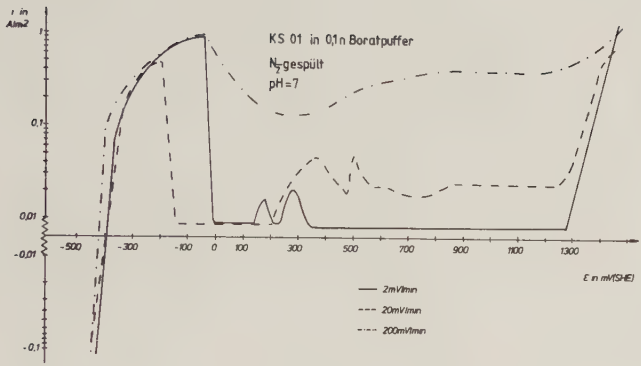

Abb. 21:

SdP-Kurven KS 01; potentiokinetisch; Boratpuffer pH 7; sauerstofffrei

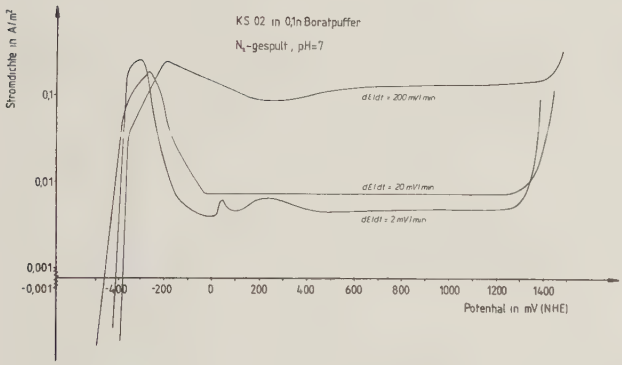

Abb. 22:

SdP-Kurven KS 02; potentiokinetisch; Boratpuffer pH 7; sauerstofffrei

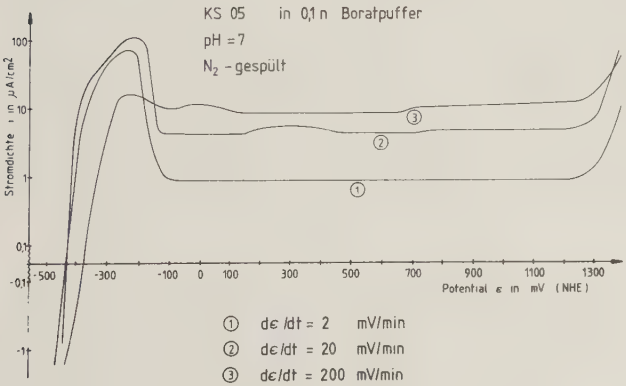

Abb. 23:

SdP-Kurven KS 05; potentiokinetisch; Boratpuffer pH 7; sauerstofffrei

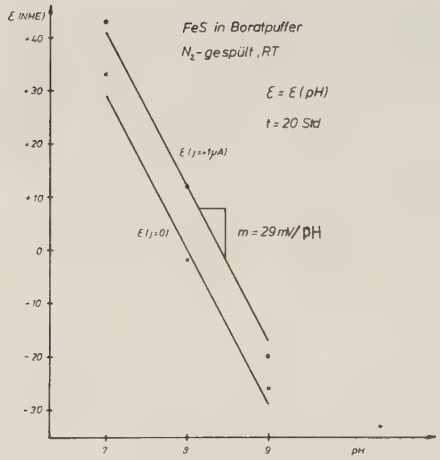

Abb. 24:

FeS: Freies Korrosionspotential in sauerstofffreiem Boratpuffer als Funktion des pH-Wertes

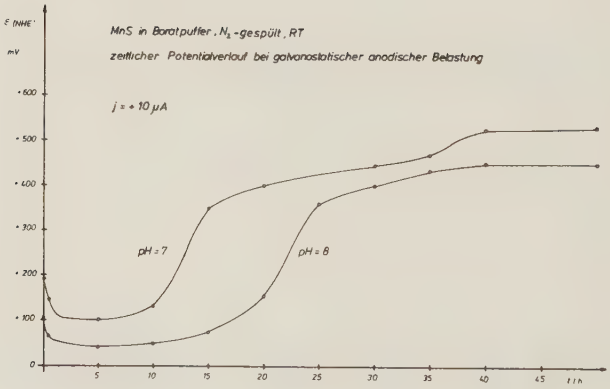

Abb. 25:

MnS: Potential-Zeit-Verlauf in sauerstofffreiem Boratpuffer bei pH 7; j= +10 µA

tials um +250 bis +500 mV, +100 µA verschieben das Potential in die Wasserzersetzung.

MnS: Hier liegt das freie Korrosionspotential pH unabhängig um 0 bis -100 mV(NHE). Bei gleichbleibender Strombelastung mit +10 µA stellen sich, je nach pH-Wert, unterschiedlich schnell zwei bis drei (Abbildung 25) zeitabhängige Plateauwerte des Potentials ein. Das erste Plateau stimmt mit Werten aus den Stromdichtepotentialkurven der Stähle überein.

Eine Zuordnung zur Elektrodenreaktion ist schwierig, da nur sehr geringe Mengen Anionen in Lösung gehen und damit die Analytik erschweren. Eine Identifikation der Spezies wurde dennoch versucht und führte zu Nachweisen von S^{2-}, SO_3^{2-} und SO_4^{2-} Anionen.

4.1.3 Micro Corrosion Tests (MCT)

Nach Wranglen (24) gelingt so die Trennung zwischen sogenannten "aktiven" und "inaktiven" Sulfiden, wobei aktive Sulfide bereits nach 30 s einen Angriff zeigen sollen. Dies wird hier nicht gefunden. Allerdings treten nach 60 s teilweise starke Angriffe an den Sulfideinschlüssen auf, unter Ausbildung von Anlauffarben und Rostringen. Der Anteil der angegriffenen Sulfide ist jedoch gering. Beispiele geben die Abbildungen 26 bis 33. Zwei Angriffsarten können unterschieden werden:
Linienhafte Schädigung entlang der Phasengrenze Ausscheidung/-Matrix und punktförmige Schäden an den Spitzen der Ausscheidungen mit Rostringen. Nach 120 s haben sich diese Effekte verstärkt (Abbildungen 29, 30). In Abbildung 29 ist die Begrenzung des Angriffs auf diskrete Sulfide deutlich zu sehen. Die unmittelbar angrenzende Ausscheidung bleibt unangegriffen. Bei senkrecht zur Oberfläche orientierten Sulfiden können lochfraßartige Angriffe auftreten (Abbildung 31). Zu höheren Zeiten (180 s) hin erhöht sich auch die Anzahl der Angriffsstellen (Abbildung 33).

Abb. 26:

MCT: Tauchzeit 60 s, lichtmikroskopische Aufnahme, Übersicht

Abb. 27:

MCT: Tauchzeit 60 s, Linienangriff

Abb. 28:

MCT: Tauchzeit 60 s, Punktangriff

Abb. 29:

MCT: Tauchzeit 120 s, Linienangriff

Abb. 30:

MCT: Tauchzeit 120 s, Punktangriff

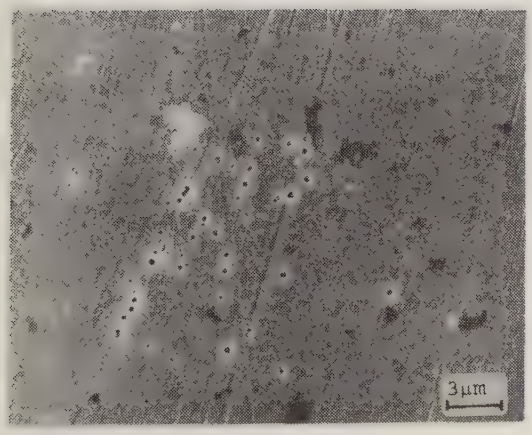

Abb. 31:

MCT: Tauchzeit 120 s, REM-Aufnahme "Loch-fraß"

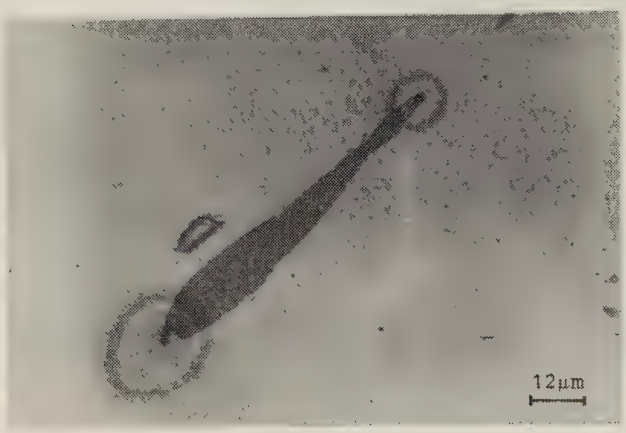

Abb. 32:
MCT: Tauchzeit 180 s, Punktangriff

Abb. 33:
MCT: Tauchzeit 180 s, Übersicht wie Abb. 26

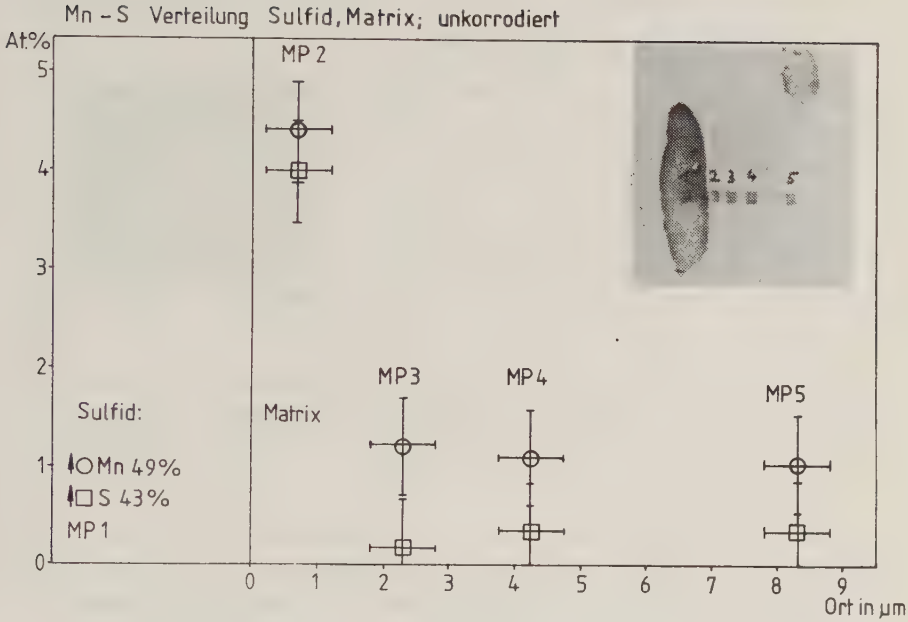

Abb. 34:
EDX-Messung an Phasengrenze Ausscheidung-Matrix, unkorrodiert

Abb. 35:
Schlackenzeile MnS/Al_2O_3

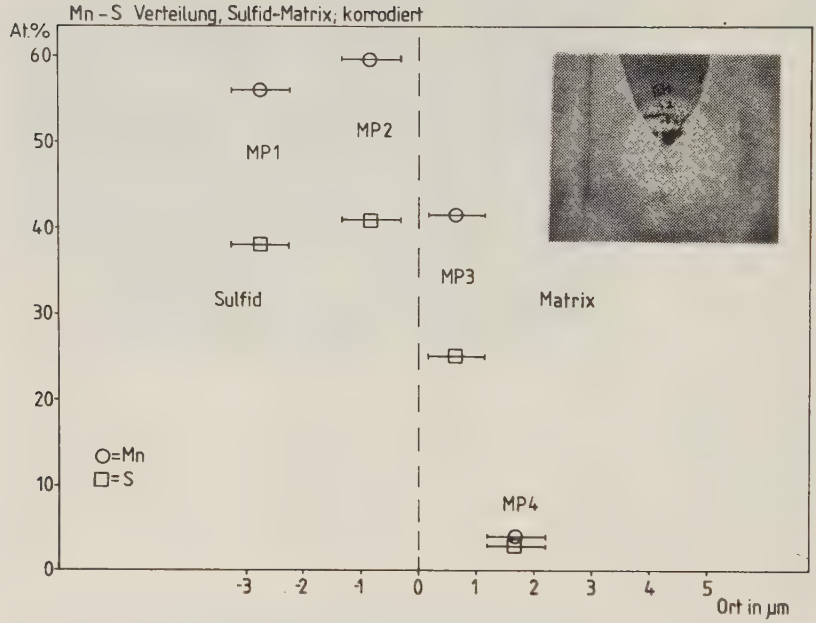

Abb. 36:
EDX-Messung an Phasengrenze Ausscheidung-Matrix, korrodiert

Abb. 37:
Schale um Sulfidausscheidung

4.1.4 REM-/EDX-Untersuchungen an unkorrodierten und korrodierten Proben

Hier werden Mangan- und Schwefelkonzentrationen der Ausscheidungen sowie die zugehörigen Konzentrationsprofile in die Matrix hinein gemessen. Ein Beispiel für Ausscheidungszusammensetzungen und die S/Mn-Verteilung über dem Ort für nicht korrodierte Proben gibt Abbildung 34. Während im Bereich 0,2 bis 1,2 µm (Spotsize) noch Konzentrationen von ca. 4 At.% für Mangan und Schwefel gefunden werden, fällt die Konzentration nach ca. 2 µm auf Werte um die Nachweisgrenze (ca. 0,5%) ab.

Sulfidausscheidungen treten häufig zusammen mit oxidischen Einschlüssen auf. Abbildung 35 zeigt ein Konglomerat aus Aluminiumoxiden und MnS. Die analysierten Phasen enthalten jeweils noch wenige At.% Calcium und Eisen.

An korrodierten Proben, sowohl in Boratpuffern, als auch in Chloridlösungen, ergeben die Messungen scheinbar erhöhte Mangankonzentrationen an den Phasengrenzen Ausscheidung/Matrix. In Angriffsstellen auf Sulfiden finden sich Mn/S-Verhältnisse von 3,5:1 bis 5:1 im Gegensatz zu 1 bis max. 2:1 am gleichen Einschluß ohne sichtbaren Angriff. Ein zugehöriges Konzentrationsprofil gibt Abbildung 36. In einigen Fällen befindet sich zwischen Sulfid und Matrix eine zweite Phase, die das Sulfid schalenförmig umschließt (Abbildung 37) mit der Zusammensetzung MnS_2. Insgesamt ist eine Schwefelverarmung an angegriffenen Sulfiden festzustellen. Auf der passiven Eisenoberfläche scheiden sich S-haltige Phasen ab (Abbildung 38).

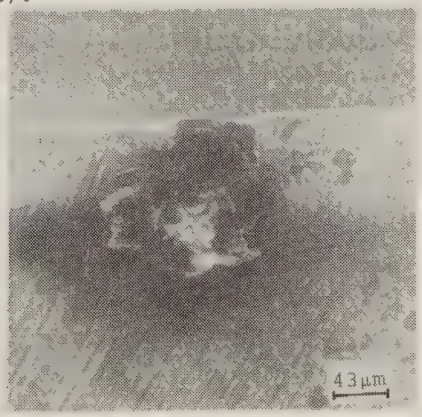

Abb. 38

Schwefelhaltiges Partikel auf der Oberfläche

4.2 Elektrochemische Messungen in Hochdruck-Hochtemperaturwasser

4.2.1 Sauerstofffreie Fahrweise

SdP-Kurven wurden bei 25, 100, 160 und 220°C aufgenommen. Die Abbildungen 39 bis 42 zeigen Ergebnisse potentiokinetischer Messungen kathodisch vorpolarisierter Proben ($i = -100\ \mu A/cm^2$) in sauerstofffreien Lösungen mit Potentialvorschüben von 0,08 mV/s. Enthalten sind unkorrigierte und nachträglich um den Betrag des IR-Drops korrigierte Messungen. Mit 1 und 2 sind jeweils die bei der Kompensation in Bezug auf Kapillarabstand und Leitfähigkeit auftretenden Streuungen berücksichtigt. Prinzipiell zeigen alle Kurven, bis auf die bei 220°C, nach Überschreiten des freien Korrosionspotentials in anodische Richtung einen Peak, dem sich zu höheren Potentialen ein Bereich der Stromkonstanz bzw. (bei 25°C) die Transpassivität anschließt. Die anodischen Summenstromdichten sind klein und reichen von ca. 5 $\mu A/cm^2$ bei 25°C, bis zu ca. 25 $\mu A/cm^2$ bei 220°C.
Die Breite des ab 100°C auftretenden Plateaus nimmt mit steigender Temperatur ab; von 700 mV bei 100°C auf etwa 300 mV bei 220°C. Eine Arrheniusauftragung der maximalen Stromdichte im Passivbereich über der absoluten Temperatur (Abbildung 43) zeigt geringe thermische Aktivierung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie um 10 kJ/mol. Die Korrelation ist mit einem QRS-Wert(quadratische Restsumme)von 0,002 sehr gut.

4.2.2 Sauerstoffdotierte Fahrweise

Weitere Messungen erfolgten in sauerstoffhaltigen Lösungen (400ppb) bei 100 und 160°C nach längeren Haltezeiten am freien Korrosionspotential und hohen Potentialänderungsgeschwindigkeiten bis zu 8,3 mV/s. Die Abbildungen 44 und 45 zeigen die Resultate. Wieder sind unkorrigierte und korrigierte Messungen zusammengezeichnet. Die Messungen an ausgelagerten Proben unterscheiden sich von denen an kathodisch vorpolarisierten in sauerstofffreien Medien durch das Fehlen von Peaks und durch die Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen der Vorschubgeschwindigkeit. Die Elektroden sind durchweg passiv mit wesentlich kleineren Passivstromdichten als im sauerstofffreien Medium.

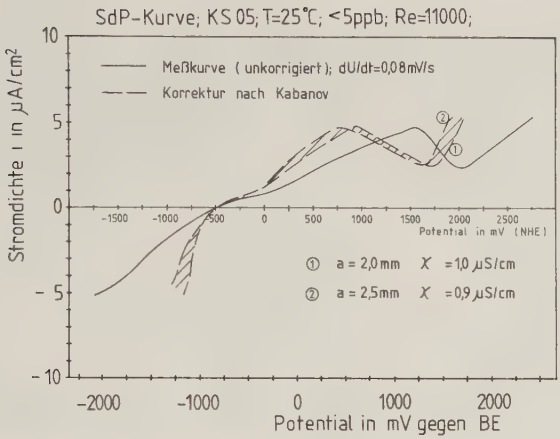

Abb. 39:

Potentiokinetische SdP-Kurve in HDHT-Wasser; KS 05; 25°C

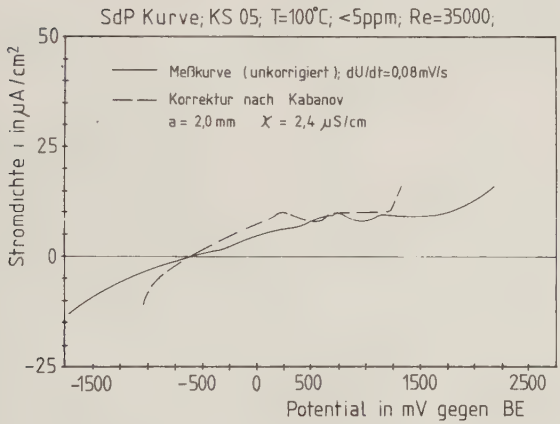

Abb. 40:

Potentiokinetische SdP-Kurve in HDHT-Wasser; KS 05; 100°C

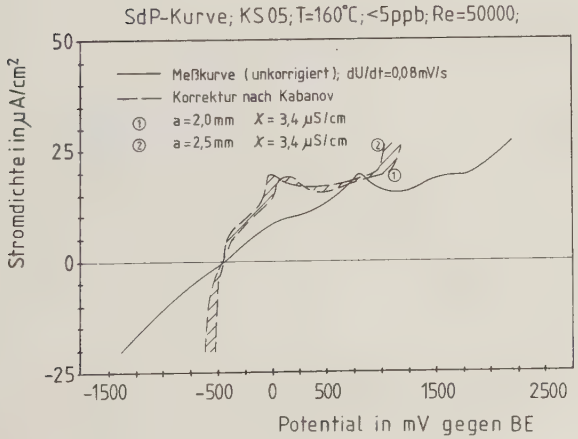

Abb. 41:

Potentiokinetische SdP-Kurve in HDHT-Wasser; KS 05; 160°C

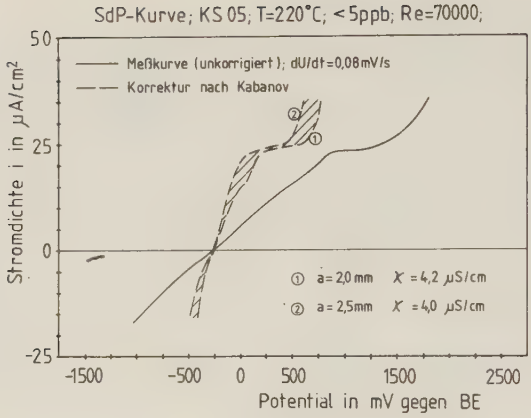

Abb. 42:

Potentiokinetische SdP-Kurve in HDHT-Wasser; 220°C; KS 05

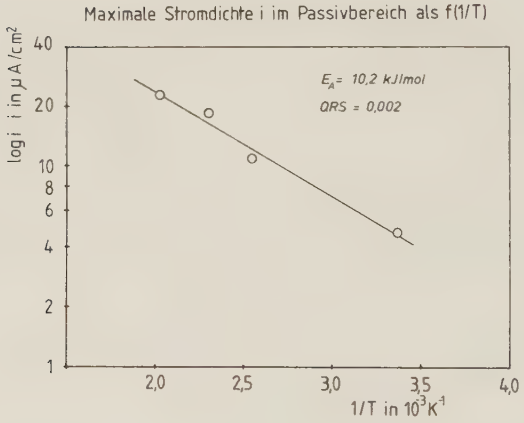

Abb. 43:

Arrhenius-Auftragung der maximalen Stromdichten im Passivbereich

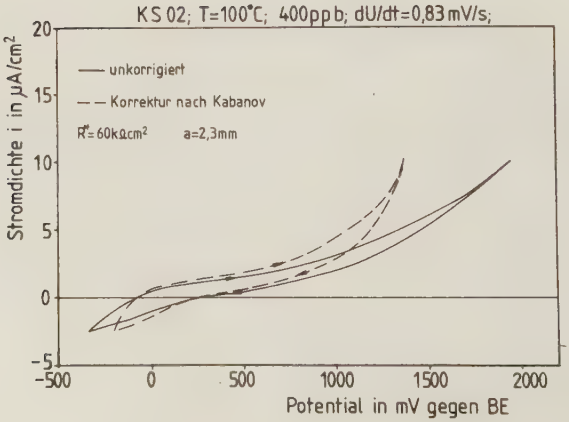

Abb. 44:

Potentiokinetische SdP-Kurve KS 02; 100°C, sauerstoffhaltig

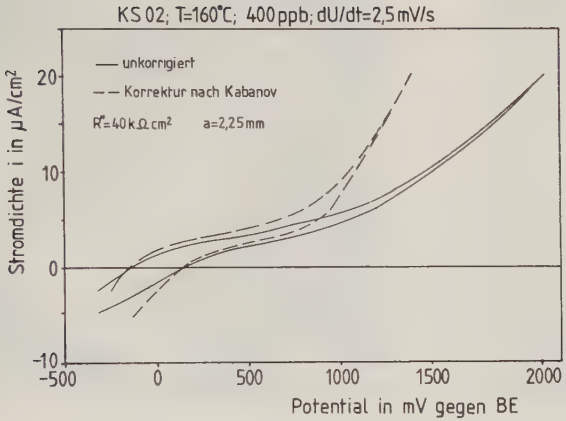

Abb. 45:
Potentiokinetische SdP-Kurve KS 02; 160°C, sauerstoffhaltig

4.3 Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen

4.3.1 Phänomen

4.3.1.1 Messung des freien Korrosionspotentials

Während der CERT-Versuche erfolgt die Aufnahme freier Korrosionspotentiale als Funktion von Material, Temperatur und Sauerstoffgehalt. Ergebnisse sind in den Abbildungen 46 bis 48 aufgetragen. Über einen weiten Bereich der Sauerstoffkonzentration ändert sich das Potential nur wenig. Nach Unterschreiten einer Grenzkonzentration fällt es annähernd linear auf den Wert der sauerstofffreien Fahrweise ab. Eine Abhängigkeit vom Werkstoff ist nicht vorhanden. Die geringen Abweichungen bei 100 und 220°C sind vermutlich auf Veränderungen im Bezugselektrodensystem zurückzuführen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen demonstriert die Abbildung 47, wo für KS 05 bei 100 ppb zwei Werte vorliegen. Die Streuung ist kleiner als 25 mV.

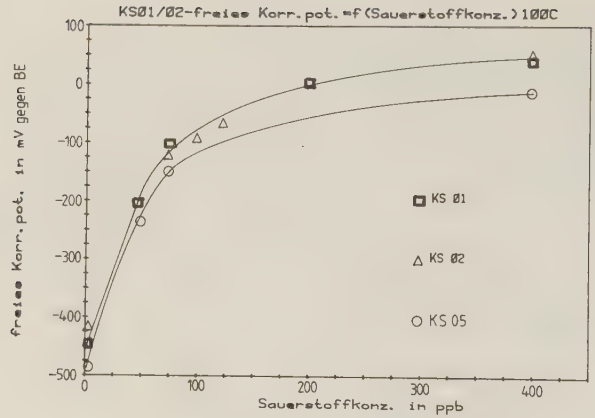

Abb. 46:

Freies Korrosionspotential in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei 100°C

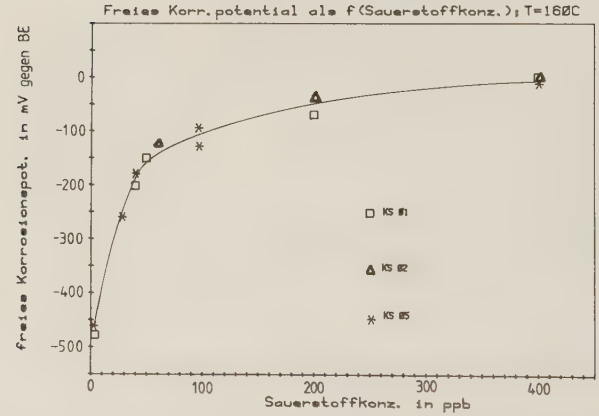

Abb. 47:

Freies Korrosionspotential in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei 160°C

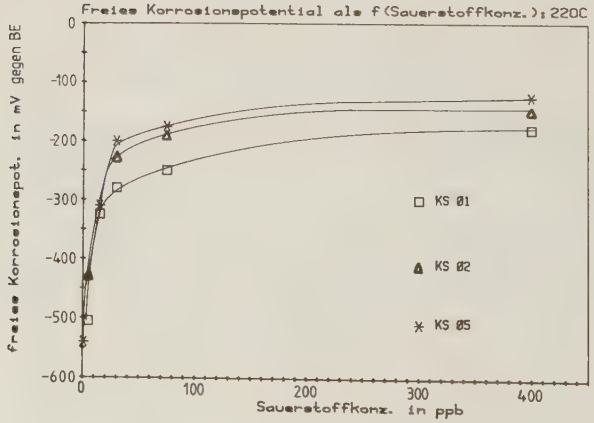

Abb. 48:

Freies Korrosionspotential in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei 220°C

Abb. 49:

REM-Übersicht über eine Gewalt-Bruchfläche; KS 02; 160°C; 10^{-6} s^{-1}; <5 ppb O_2

Abb. 50:

REM-Übersicht über eine SpRK-Bruchfläche; KS 02; 160°C; 10^{-6} s^{-1}; 400 ppb O_2

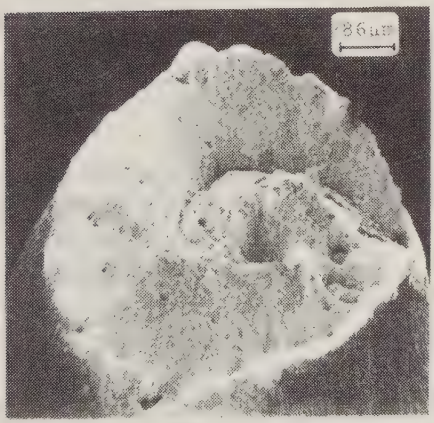

Abb. 51:

REM-Übersicht über eine Gewalt-Bruchfläche; KS 01; 220°C; 10^{-6} s^{-1}; <5 ppb O_2

Abb. 52:

REM-Übersicht über eine SpRK-Bruchfläche; KS 01, 220°C; 10^{-7} s^{-1}; 400 ppb O_2

4.3.1.2 Schadensform

In weiten Bereichen des untersuchten Parameterfeldes erweisen sich die Materialien als spannungsrißkorrosionsanfällig. Zur Demonstration einige REM-Aufnahmen von Bruchflächen (Abbildung 49 bis 52). Den Ausschnitt eines typischen SpRK-Schadens gibt Abbildung 53.

Abb. 53:
REM-Aufnahme; typischer SpRK-Schaden

Die Schäden sind stets transkristallin, mit Magnetitkristallen bedeckt und "daumennagelförmig".

4.3.1.3 Abhängigkeit der Spannungsrißkorrosion von Potential und Schwefelgehalt.

Anhand der Befunde bei 10^{-6} s^{-1} soll das SpRK-Verhalten veranschaulicht werden. In den Abbildungen 54 bis 56 sind die entsprechenden Isothermen aufgetragen. Bei 100 und 160°C steigt die Brucheinschnürung mit fallendem Potential linear an, um nach Unterschreiten eines Grenzpotentials auf den Wert der sauerstofffreien Fahrweise (den Luftwerten entsprechend) zu springen.

Das Grenzpotential ist werkstoffabhängig. Für den niedrigschwefelhaltigen Stahl (KS 02) liegt es stets um etwa 100 mV positiver als bei den Stählen mit hohem und mittlerem Schwefelgehalt. Deren Grenzpotentiale fallen zusammen. Die Versprödung (als Differenz zwischen minimaler und maximaler Brucheinschnürung) ist bei 100°C beim KS 05 am stärksten, am geringsten bei KS 01. Dieses Verhalten kehrt sich bei 160°C um. Hier zeigt der Stahl mit mittlerem Schwefelgehalt (KS 05) die geringsten Effekte.

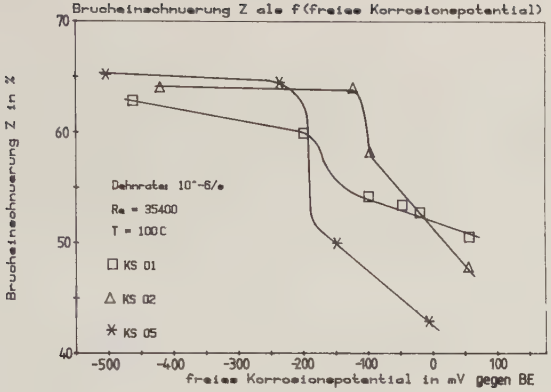

Abb. 54:

Brucheinschnürung Z in Abhängigkeit von Material und freiem Korrosionspotential; 100°C

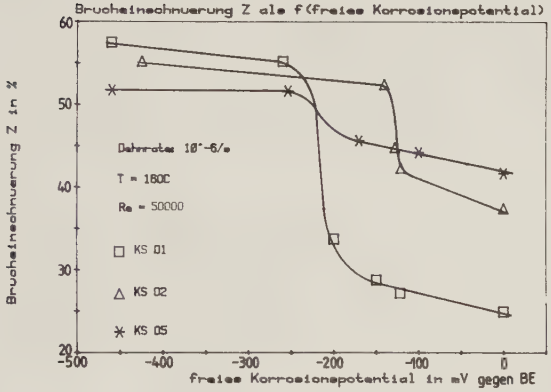

Abb. 55:

Brucheinschnürung Z in Abhängigkeit von Material und freiem Korrosionspotential; 160°C

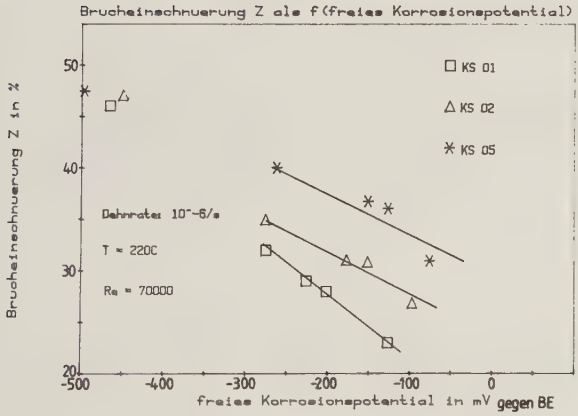

Abb. 56:

Brucheinschnürung Z in Abhängigkeit von Material und freiem Korrosionspotential; 220°C

Die Brucheinschnürung als Maß der Schädigung erweist sich beim KS 02 als problematisch. Da dieser von Al_2O_3-Zeilen durchsetzt ist, wirken diese oftmals versagensauslösend. REM-Fraktographie war deswegen zwingend notwendig und bei Vorliegen dieser Störung eine, ggf. mehrmalige, Wiederholung der Versuche bis zum Erreichen eines klaren Ergebnisses.

Bei 220°C bleibt die Aussage beschränkt auf den Empfindlichkeitsbereich und auf die Versuche in nominell sauerstofffreiem Wasser. Über das Verhalten unterhalb etwa -300 mV ist keine Aussage möglich, da das Potential mit 15 ppb Sauerstoff eingestellt wurde. Dies entspricht der geringsten kontrollierbaren Sauerstoffkonzentration. Es läßt sich damit aussagen, daß die kritische untere Sauerstoffkonzentration deutlich unter 15 ppb liegen muß, aber noch oberhalb 4 ppb, die im sauerstofffreien Fall als Maximum der Sauerstoffkonzentration gemessen wurden. Die Versprödung durch SpRK erscheint beim KS 01 wieder am größten.

Die Abnahme der Brucheinschnürung mit steigender Temperatur im sauerstofffreien Fall entspricht den Luftversuchen. Während bis 100°C keine Veränderungen gegenüber Raumtemperatur festzustellen sind, versprödet der Stahl bei höheren Temperaturen zunehmend. Dies kann auf Dehnungsalterung zurückzuführen sein.

Die für 100/160°C gefundenen kritischen Potentiale lassen sich als Funktion des Schwefelgehalts darstellen (Abbildung 57).

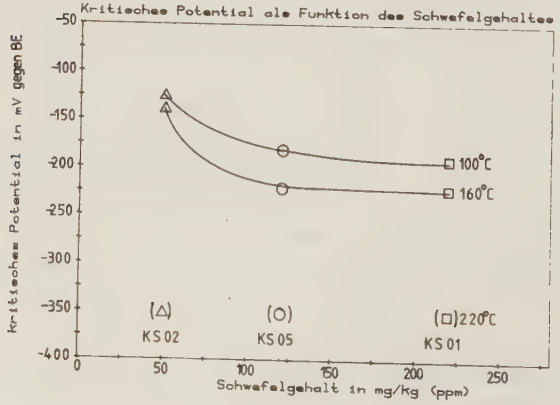

Abb. 57:

Isothermen des SpRK-Grenzpotentials als Funktion des Schwefelgehaltes

Den Isothermen läßt sich entnehmen, daß das kritische Potential nur für kleine S-Konzentrationen von dieser abhängt. Zu höheren Konzentrationen hin ist das kritische Potential vom Schwefelgehalt unabhängig. Für den niedrig schwefelhaltigen KS 02 scheinen die Potentiale für 100 und 160°C nahezu zusammenzufallen, während für die höher schwefelhaltigen Stähle eine Differenz von ca. 70 mV bleibt. Dagegen fällt das kritische Potential zwischen 160 und 220°C um wesentlich mehr als 150 mV.

Interessant ist auch ein Vergleich des Sauerstoffbedarfs zur Einstellung des kritischen Potentials als Funktion des Sauerstoffgehalts und der Temperatur (Abbildung 58). Qualitativ gleicht die

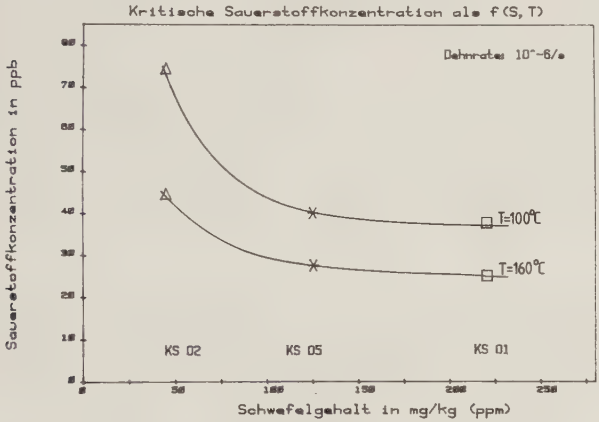

Abb. 58:
Isothermen der kritischen Sauerstoffkonzentration als Funktion des Schwefelgehaltes

Darstellung der vorhergehenden. Doch fällt auf, daß der Sauerstoffbedarf zur Erreichung des kritischen Potentials für den niedrig schwefelhaltigen Stahl bei 100°C nahezu um einen Faktor 2 höher liegt als bei den höher schwefelhaltigen Stählen. Bei 160°C ist es noch das 1,6-fache.

4.3.2 Mechanistische Effekte und Rißausbreitungsgeschwindigkeiten

4.3.2.1 Trennung Inkubationsphase/Rißausbreitungsphase .

Beim Auftreten von SpRK ist im allgemeinen zwischen der Phase der Inkubation und der Phase stabiler unterkritischer Rißausbreitung zu unterscheiden.

Um dies im vorliegenden System klären zu können, wurden, ausgehend von einem Betriebspunkt hoher Empfindlichkeit, Versuche zu sukzessiv kürzeren Zeiten abgebrochen, die Maschine schnellstmöglich heruntergefahren und die Proben ebenfalls schnellstmöglich zerdehnt und ausgebaut. Die anschließende Fraktographie im REM erlaubt die Bestimmung von Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Die Ergebnisse für die Dehnraten 10^{-7} bis 10^{-5} s^{-1} bei 160°C sind in den Abbildungen 59 bis 61 zu finden. Es existiert eine, von der Dehnrate abhängige scheinbare Inkubationszeit t_i, an die sich zeitlich konstante Rißausbreitung anschließt. Aus den Steigungen der x(t)-Kurven lassen sich korrigierte, nicht dehnratenabhängige Rißausbreitungsgeschwindigkeiten (RAG) zu $5{,}5 \cdot 10^{-9}$ m/s bestimmen.

Um feststellen zu können, ob es sich a) um reine Inkubationszeiten handelt oder b) um kritische Dehnungen als Produkt aus "Inkubationszeit" und beaufschlagter Dehnrate, wurden Kontrollversuche durchgeführt. Zur Hypothese a) erfolgte im Fall der Dehnrate 10^{-6} s^{-1} eine Auslagerung im Elektrolyten unter Versuchsbedingungen ohne äußere Beanspruchung. Nach Ablauf der Inkubationszeit begann die Dehnung mit der entsprechenden Dehnrate. Das Ergebnis war eine Verschiebung der Versuchszeit um den Betrag der Inkubationszeit zu höheren Werten bei gleichen Eindringtiefen. Das heißt, Annahme a) gilt hier nicht. Das Resultat wurde auch graphisch nicht berücksichtigt.

Der in Abbildung 60 mit "Kontrollversuch" benannte Test diente zur Überprüfung der Annahme b). Hierbei war die, dem Produkt aus scheinbarer Inkubationszeit und Dehnrate entsprechende Dehnung schnell (ca. 7% t_i) aufgebracht worden. Danach wurde mit 10^{-6} s^{-1} langsam weitergefahren. Die Probe versagte ab diesem Punkt gerechnet nach 11 Stunden, wofür aus der Auftragung eine SpRK-Ein-

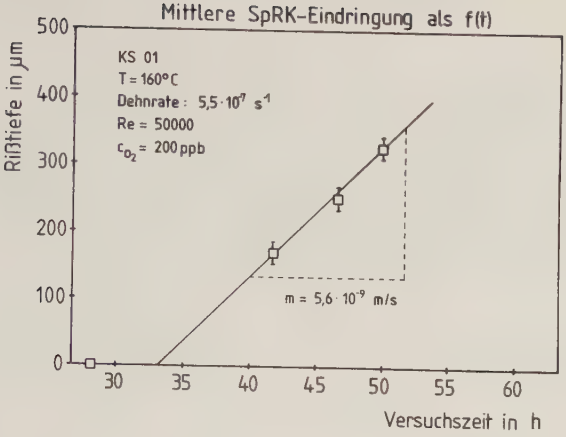

Abb. 59:

Mittlere SpRK-Eindringtiefe als Funktion der Versuchszeit; Dehnrate $5,5 \cdot 10^{-7}\ s^{-1}$

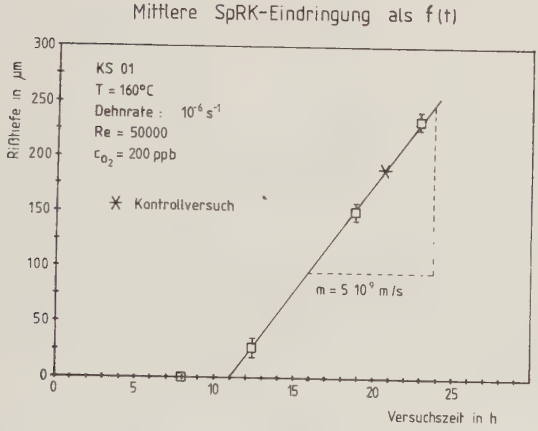

Abb. 60:

Mittlere SpRK-Eindringtiefe als Funktion der Versuchszeit; Dehnrate $1,6 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

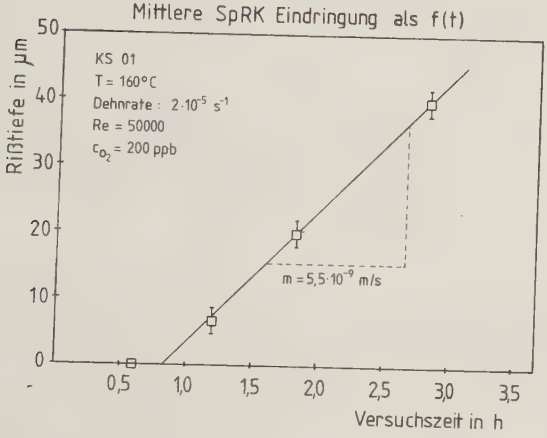

Abb. 61:

Mittlere SpRK-Eindringtiefe als Funktion der Versuchszeit; Dehnrate $2 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

dringung von ca. 200 µm erwartet wird. Dieser Wert wird auch gefunden. Damit ist die Existenz einer kritischen Dehnung nachgewiesen. Deren Abhängigkeit von der Dehnrate zeigt Abbildung 62 am Beispiel des hochschwefelhaltigen Stahls KS 01.

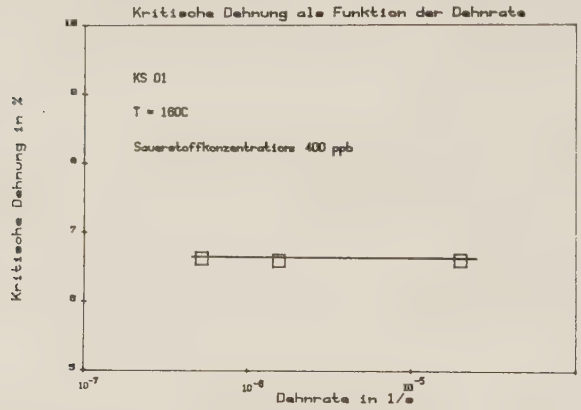

Abb. 62:
Kritische Dehnung A_{cr} als Funktion der Dehnrate

Der Wert liegt mit ca. 6,5% plastischer Dehnung hoch und erweist sich als dehnratenunabhängig.

Im Spannungs-Dehnungs Diagramm findet sich die zugehörige Spannung R_{krit} (bezogen auf den Ausgangsquerschnitt A_0). Trägt man diese über der Dehnrate auf (Abbildung 63), so erkennt man, daß sehr hohe Spannungen (ca. 95% R_m) zur Rißinitiierung benötigt werden und daß R_{krit} unabhängig von der Dehnrate ist.

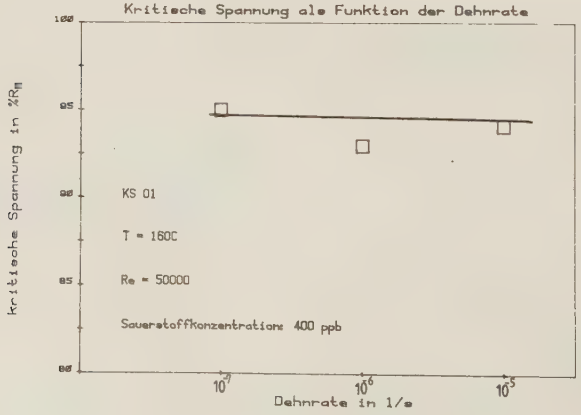

Abb. 63:
Kritische Spannung R_{krit} als Funktion der Dehnrate

4.3.2.2 Ermittlung wahrer Rißausbreitungsgeschwindigkeiten

Das Kriterium der kritischen Dehnung erlaubt, die bis dato integral bestimmten Rißausbreitungsgeschwindigkeiten zu korrigieren. Ein Beispiel gibt Abbildung 64. Hier ist die RAG als Funktion der

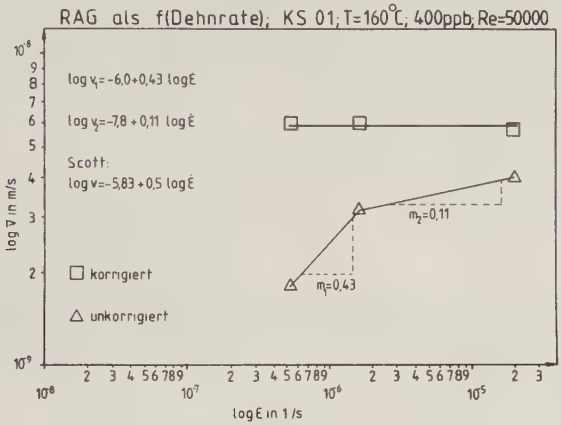

Abb. 64:
Rißausbreitungsgeschwindigkeit korrigiert/unkorrigiert als Funktion der Dehnrate

Dehnrate für den hochschwefelhaltigen Stahl bei 160°C und 400 ppb Sauerstoff doppeltlogarithmisch aufgetragen. Die unkorrigierten Werte sind zur besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur durch Geraden verbunden. Sie liefern einen Zusammenhang zwischen Dehnrate und RAG dahingehend, daß unterhalb 10^{-6} s^{-1} eine Steigung m_1 = 0,43, oberhalb m_2 = 0,1 gefunden wird. Die Werte, die die zugehörigen Geradengleichungen liefern, weichen von Werten aus Gleichungen, die in neuesten Veröffentlichungen zitiert werden (27, 28), um weniger als 5% ab. Die Abnahme der Steigung zu höheren Dehnraten hin steht ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur.

Erfolgt die Bestimmung der mittleren RAG unter Berücksichtigung der kritischen Dehnung, d.h. nach:

$$\bar{v} = \bar{x}/(t_v - t_i) \text{ in m/s} \qquad (4)$$

$\bar{v}$ = mittlere RAG in m/s
$\bar{x}$ = mittlere Eindringtiefe der SpRK-Schäden in m
t_v = Versuchszeit in s
t_i = Inkubationszeit in s
t_i = A_{cr}/Dehnrate = 0,065/Dehnrate in s

so erhält man die als "korrigiert" bezeichneten Resultate. Zum einen liegt die wahre RAG zwischen 1,5 und 3 mal höher als die integral bestimmte, zum anderen ist sie von der Dehnrate unabhängig. Es ist möglich, für alle durchgeführten Versuche Darstellungen der wahren mittleren RAG als Funktion von Material, Temperatur und Sauerstoffgehalt zu geben. Die Abbildungen 65/66 zeigen die Verhältnisse für die Dehnrate 10^{-5} s^{-1} bei 160°C und 220°C. Hier ist bei 100°C selbst beim höchsten Sauerstoffgehalt von 400 ppb keine Empfindlichkeit festzustellen.

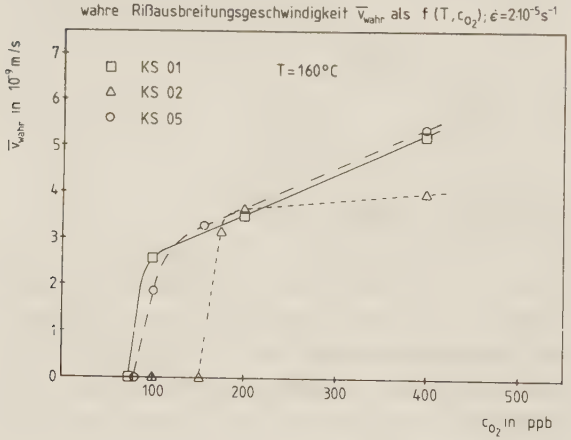

Abb. 65:

Wahre mittlere Rißausbreitungsgeschwindigkeit als Funktion von Temperatur und Sauerstoffgehalt; 160°C

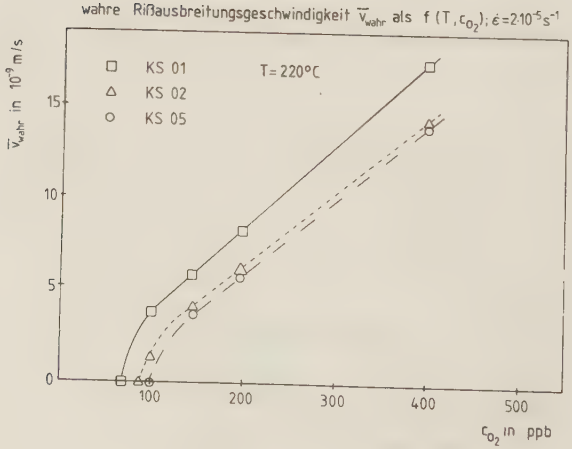

Abb. 66:

Wahre mittlere Rißausbreitungsgeschwindigkeit als Funktion von Temperatur und Sauerstoffgehalt; 220°C

Für beide Temperaturen fällt, mit Ausnahme von KS 02 bei 160°C, von hohen Sauerstoffkonzentrationen kommend, die RAG linear mit dem Sauerstoffgehalt, um nach Unterschreiten einer Sauerstoffgrenzkonzentration ebenfalls annähernd linear mit großer Steigung auf den Wert Null zu fallen. Im Empfindlichkeitsbereich bewirkt die höhere Temperatur eine bis zu 3 mal schnellere Rißausbreitung. Bei 220°C ist sie am schnellsten beim hochschwefelhaltigen Stahl KS 01, wohingegen KS 02 und 05 zusammenfallen. Für 160°C besteht zwischen hoch- und mittelschwefelhaltigem Stahl kein Unterschied. Der niedrig schwefelhaltige KS 02 zeigt geringere Rißausbreitungsgeschwindigkeit, die hier mit fallender Sauerstoffkonzentration annähernd gleich bleibt.

Die Grenzkonzentration erweist sich als wenig temperatur- und materialabhängig für die höherschwefelhaltigen Stähle. Bei 220°C liegt sie beim hochschwefelhaltigen Stahl etwas niedriger als bei 160°C, für KS 05 gelten umgekehrte Verhältnisse.

Beim niedrig schwefelhaltigen KS 02 hingegen tritt ein drastischer Abfall der Grenzkonzentration zwischen 160 und 220°C auf. Er beträgt hier mehr als 50 pbb.

Somit wird die Empfindlichkeit des niedrig schwefelhaltigen Stahls zu niedrigeren Temperaturen hin stark vermindert.

Bei der Dehnrate 10^{-6} s^{-1} lag der Schwerpunkt der Untersuchungen, weil bei tragbaren Versuchszeiten aussagefähige Ergebnisse zu erzielen waren.

Die Resultate zeigen qualitativ analoge Ergebnisse, wie bei der Dehnrate 10^{-5} s^{-1}. Am auffälligsten ist die Ausdehnung des Empfindlichkeitsbereichs in Bezug auf Temperatur- und Sauerstoffkonzentration. Eine Darstellung der Abhängigkeit der RAG von Material , Temperatur und Sauerstoffgehalt gibt die Abbildung 67. In dieser dreidimensionalen Darstellung sind die Isothermen der Rißausbreitungsgeschwindigkeit eingezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf das Auftragen von Meßpunkten verzichtet. Die Temperaturabhängigkeit von RAG und kritischer Sauerstoffkon-

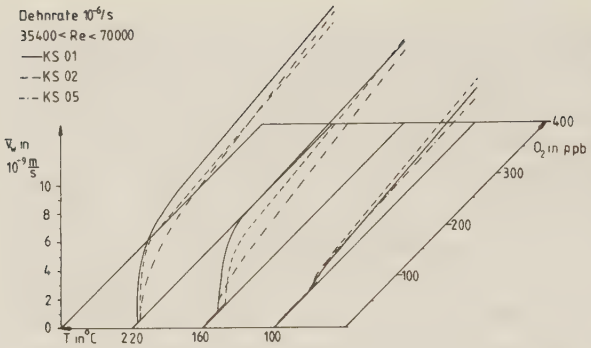

Abb. 67:

Isothermen der wahren Rißausbreitungsgeschwindigkeit als Funktion von Material und Sauerstoffgehalt; Dehnrate 10^{-6} s^{-1}

zentration ist deutlich zu erkennen. Der hochschwefelhaltige Stahl zeigt bei 160 und 220°C die höchsten RAG, bei 100°C ist dies der KS 02. Der Stahl mit mittlerem Schwefelgehalt ist unter allen Bedingungen am "langsamsten", insbesondere bei 160°C. Für 220°C kann keine Sauerstoffgrenzkonzentration angegeben werden. Der starke Abfall vom Bereich hoher Empfindlichkeit in Richtung unempfindlich ist jedoch meßbar. Eine Extrapolation auf die Geschwindigkeit Null ist möglich. Die so abgeschätzte Grenzkonzentration liegt um 10 ppb.

Aus den RAG-Werten bei 400 ppb Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur kann angenommen werden, daß bei Temperaturen unter 80°C bei Dehnraten von 10^{-6} s^{-1} keine Empfindlichkeit gegenüber SpRK mehr gefunden wird.

4.3.3 Kinetik der Rißausbreitung

Die Arrheniusauftragung der wahren mittleren RAG über der absoluten Temperatur (Abbildung 68) liefert Geraden. Es wird nochmals deutlich, daß der niedrig schwefelhaltige Stahl bei niedrigen Temperaturen (100°C) die höchste RAG hat, wogegen der hochschwefelhaltige zu höheren Temperaturen hin schneller ist. Der Stahl mit mittlerem Schwefelgehalt zeigt erst bei 220°C höhere RAG als der niedrig schwefelhaltige.

Aus den Steigungen der Geraden lassen sich scheinbare Aktivierungsenergien gewinnen. Die Darstellung als Funktion des Schwefel-

gehalts gibt Abbildung 69. Da nur drei Schwefelgehalte vorhanden waren, kann ein quantitativer Verlauf der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Schwefelgehalt nicht angegeben werden. Die Absolutwerte der Aktivierungsenergien sind mit 22 bis 24 kJ/mol für Schwefelgehalte über 100 ppm und 14 kJ/mol für Schwefelgehalte um 45 ppm klein.

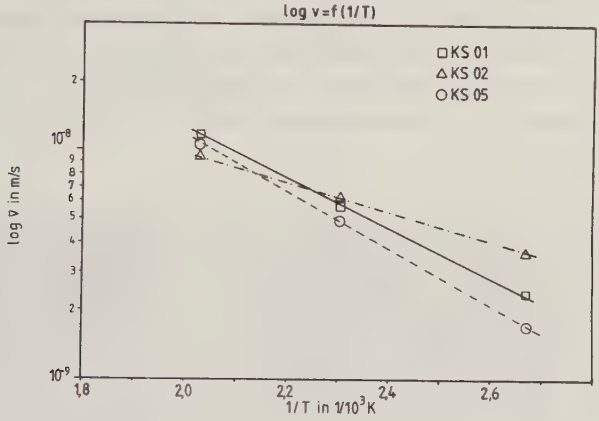

Abb. 68:

Arrheniusauftragung der mittleren wahren Rißausbreitungsgeschwindigkeit

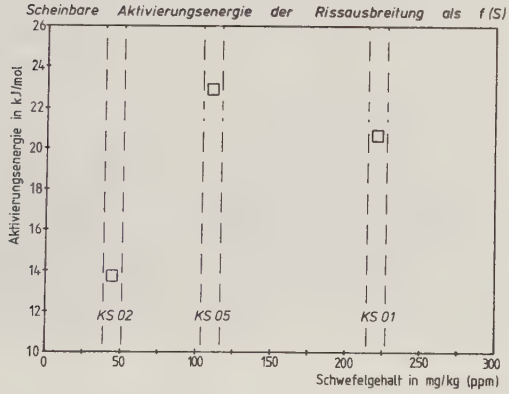

Abb. 69:

Scheinbare Aktivierungsenergie der Rißausbreitung als Funktion des Schwefelgehaltes

4.3.4 Einfluß von Einschlüssen auf Rißinitiierung und -ausbreitung

In den untersuchten Stählen traten hauptsächlich zwei hier interessierende Verbindungen auf:
Zum einen Al_2O_3, das aus der Desoxidation der Schmelze stammt und im KS 02 in Form ausgedehnter Zeilen vorhanden ist, zum anderen MnS. Al_2O_3 hat keinen meßbaren Einfluß auf die Rißinitiierung der SpRK, kann aber aufgrund von Kerbwirkung zum vorzeitigen Gewaltbruch mit geringer Brucheinschnürung im CERT-Test führen.
Dem MnS hingegen kommt eine entscheidende Rolle bei der Rißinitiierung und -ausbreitung zu.

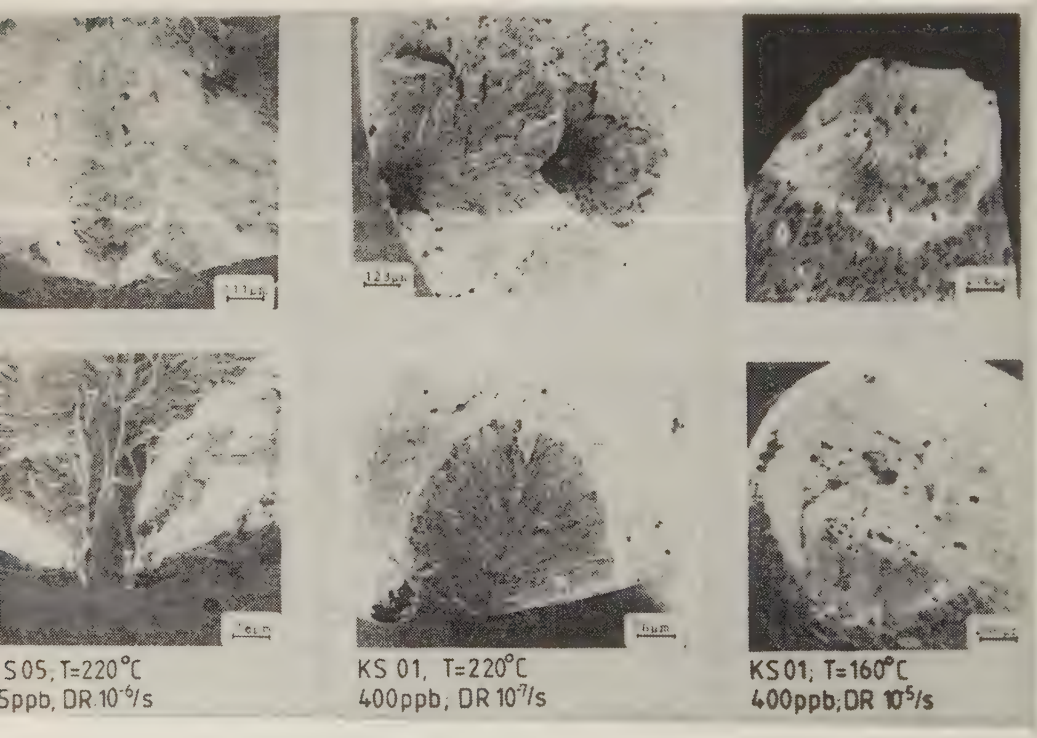

Abb. 70:

REM-Aufnahmen zur Rißinitiierung und Rißausbreitung durch MnS-Einschlüsse

In Abbildung 70 sind einige Beispiele zu sehen. Es handelt sich um REM-Aufnahmen von Spannungskorrosionseindringungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Das linke obere Bild zeigt das Fortschreiten eines Risses entlang einer Sulfidzeile, das darunter den Startvorgang. Hier dringt der Elektrolyt offensichtlich durch einen engen (maximal 4 µm) Randspalt zwischen nicht angegriffenem Sulfid und Matrix ein, gefolgt vom Auftreten des Sprödbruches nach Erreichen einer gewissen Spalttiefe (hier ca. 15 µm), erkennbar an der duktilen Randzone der Bruchfläche. Entlang des eigentlichen Schadens sind die Sulfide größtenteils herausgelöst (oberes Bild). Die Facetten des Sprödbruchs sind in Richtung des Spannungsfeldes der Ausscheidungskette orientiert. Die Orientierung wechselt von maximal 90° zur Längsachse der Sulfide auf bis zu 0° an der Spitze der vordersten Ausscheidung.

Die zweite Bildspalte stützt diese Beobachtung:
Oben (mittleres Bild) ist die Eindringung im Spannungsfeld einer Randausscheidung, die als Starter dient, zu erkennen. Nach einer gewissen Strecke erreicht die Rißfront eine zweite Ausscheidung, in deren Spannungsfeld sich ebenfalls ein Schaden ausbildet. Im unteren Bild erkennt man, vom Rand ausgehend, zunächst den Start des Schadens an einem kleinen Sulfid, in dessen Spannungsfeld Rißausbreitung stattfindet, bis ein großer Ausscheidungs-Cluster erreicht wird. Mit anderer Orientierung der Sprödbruchfacetten wächst der Riß weiter. Beim Erreichen einer weiteren Ausscheidung ändert sich die Facettenorientierung in deren Umgebung um bis zu 90°. Die rechte Spalte zeigt zwei Aufnahmen eines rein duktilen Bruches. Nach den Versuchsbedingungen hätte hier SpRK auftreten müssen. Der Grund für das Nichtauftreten liegt in einer werkstattseitigen Fehlbehandlung der Probe. Hierbei waren alle Sulfidausscheidungen aus der Oberfläche entfernt worden. Der Abstand innenliegender Ausscheidungen zu dieser war offensichtlich zu groß, um infolge Kerbwirkung einen nach außen gehenden Riß zu erzeugen. Damit scheidet die Initiierung durch Sulfide hier aus.

Im lichtmikroskopischen Querschliff zeigen sich an Sekundärrissen analoge Effekte (Abbildung 71 bis 74). Sowohl die Oberfläche durchstoßende Ausscheidungen (Abbildung 71), als auch oberflächennahe Sulfide (Abbildung 72) können Risse auslösen. Bei Ausscheidungen, die an der Oberfläche liegen, treten häufig Auskolkungen auf. Die Risse sind stets mit Magnetit gefüllt, die Ausscheidungen werden sukzessiv aufgelöst. Das Stehenbleiben von Sulfidresten deutet sowohl auf Gebiete unterschiedlichen elektrochemischen Verhaltens innerhalb einer Ausscheidung hin, als es auch durch die Präparationsbedingungen (Ebene des Anschneidens) bedingt sein kann.

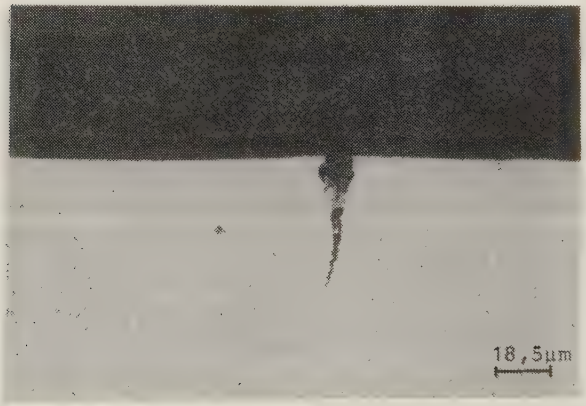

Abb. 71:

Lichtmikroskopischer Querschliff; Sekundärriß von Sulfiden ausgehend

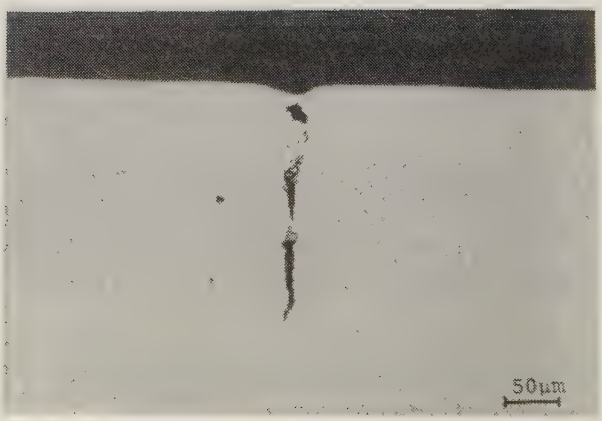

Abb. 72:

Innenliegendes Sulfid rißauslösend; Muldenbildung an der Oberfläche

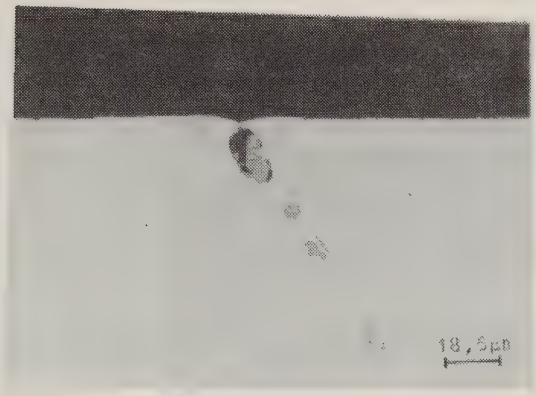

Abb. 73:
wie Abb. 72;
Startvorgang

Abb. 74:
Großer Sekundärriß mit beginnender Auskolkung an der Außenseite

Oberflächennahe Ausscheidungen erzeugen Risse, die nach außen reichen. Damit kann Elektrolyt eindringen. Der weitere Verlauf ist dann analog zu oben. Durch die Bildung von Hohlräumen sinkt die Oberfläche über der Ausscheidung ein und erzeugt Mulden. Bei Lage des Anrisses in der plastischen Zone kann es zum Aufziehen des Startkanals kommen (Abbildung 75). Daß durch innen liegende Sulfide beträchtliche Rißlängen erzeugt werden können, zeigt Abbildung 76.

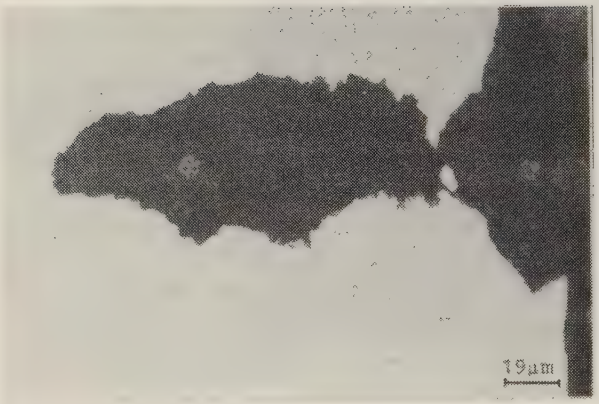

Abb. 75:
Sekundärriß mit stark aufgezogenem Startkanal

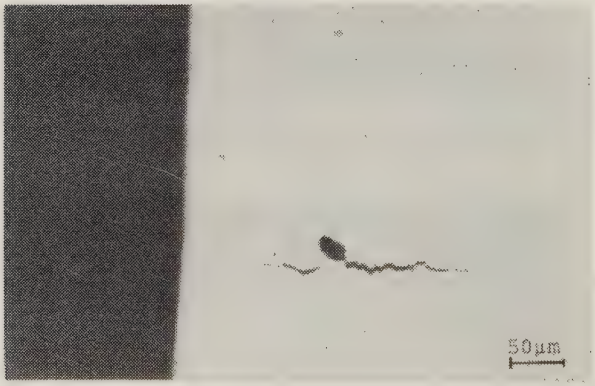

Abb. 76:
Innenrißbildung an innenliegendem MnS-Einschluß

4.4 In situ Beobachtungen

4.4.1 Anlauffarben

Bei CERT-Versuchen treten, in Abhängigkeit von Temperatur, Versuchszeit und Sauerstoffgehalt, Anlauffarben von strohgelb bis kaiserblumenblau auf. Aus der zeitlichen Aufeinanderfolge dieser Farben kann auf die korrespondierenden Schichtdicken geschlossen werden (29, 30, 31). Das Schichtwachstum erfolgt parabolisch. Eine echte Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Temperatur kann nur für 160°C mit etwa $3 \cdot 10^{-9}$ m/$\sqrt{s}$ abgeschätzt werden, da beim Aufheizen auf 220°C oberhalb etwa 170°C Schichtwachstum einsetzt. Bis 220°C erreicht werden, liegt die Anlauffarbe dunkelblau vor. Eine Verschiebung des Potentials durch Absenken des Sauerstoffgehalts bewirkt eine Verlangsamung des Schichtwachstums.

4.4.2 Optische Beobachtungen während der CERT-Versuche

Neben Anlauffarben treten Angriffe an MnS-Einschlüssen an der Oberfläche auf. In Abbildung 77 sind lichtmikroskopische Aufnahmen bei 160°C/400 ppb nach verschiedenen Zeiten gegeben. Nach 1,5 h erscheint die Elektrode noch blank, erste leichte Angriffe sind zu erkennen. Nach 3,25 h finden sich gehäuft lochfraßähnliche Schäden, die Probe zeigt Anlauffarben. Die Aufnahme bei 28 h, kurz vor dem Versagen der Probe, läßt die, hier dunkelblaue, Anlauffarbe und starke "Orangenhaut"-Bildung erkennen. Dieses Verhalten im Bereich der Empfindlichkeit gegen SpRK ist für alle untersuchten Werkstoffe gleich.

Weiterhin ist zu erkennen, daß sich Anrisse an Sulfideinschlüssen bilden:
In Abbildung 78 sind solche Risse im KS 01 bei 100°C/200 ppb zu sehen. Aus ihnen treten Gasblasen, vermutlich Wasserstoff, aus. Die Größe der hier an der Oberfläche befindlichen Blase korreliert mit den berechneten Werten für die Dicke der Strömungsgrenzschicht.

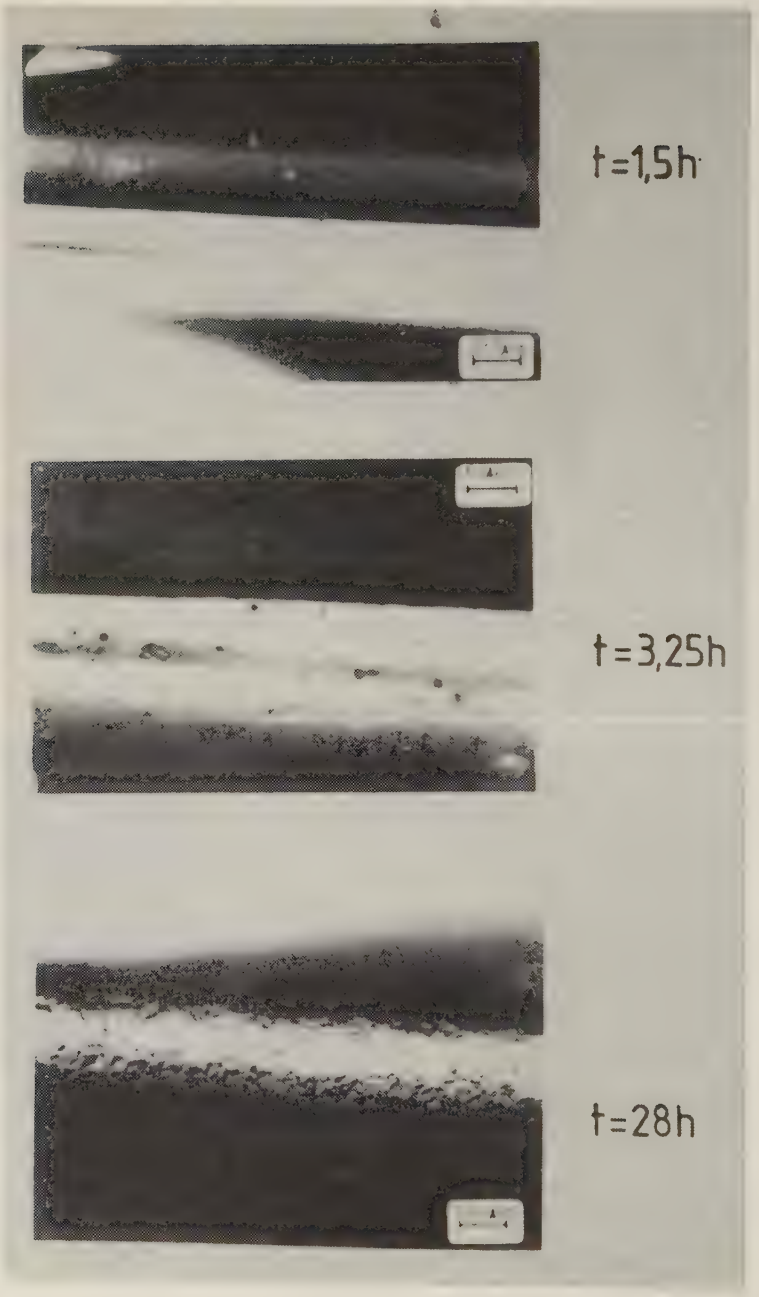

Abb. 77:

In situ-Aufnahmen an KS 01; 160°C; 10^{-6} s^{-1}; 400 ppb

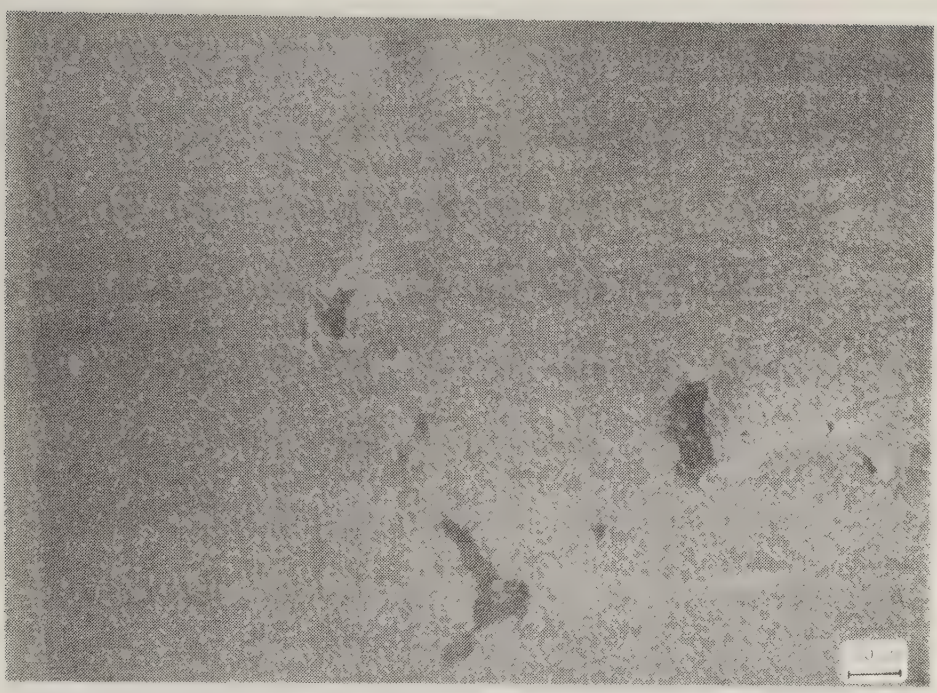

Abb. 78:
Sekundärrisse mit Gasblasen; in situ-Aufnahme

4.5 Deckschichtmorphologie

4.5.1 REM-Aufnahmen der Außenhaut

Die Morphologie der auf der Stahloberfläche entstehenden Deckschichten hängt im vorliegenden System wesentlich vom Sauerstoffgehalt und damit vom Elektrodenpotential und der Temperatur ab (Abbildung 79). Bei hohen Sauerstoffgehalten und positiven Potentialen (-150 mV/400 ppb) bildet sich bei 220°C auf einer Grundschicht ein sehr feinkristalliner Belag, über dessen Zusammensetzung keine Aussage gemacht werden kann. Mit fallendem Sauerstoffgehalt wird der "Belag" wesentlich grobkörniger. Bei 30 ppb Sauerstoff, -250 mV, handelt es sich um Magnetitkristalle von ca. 500 nm Größe, die zu noch niedrigeren Sauerstoffgehalten hin (15 ppb/ -350 mV) kleiner werden. Im sauerstofffreien Fall (-550 mV) bildet sich eine Schicht aus sehr feinen Fe_3O_4-Kristallen. Bei 160°C sind

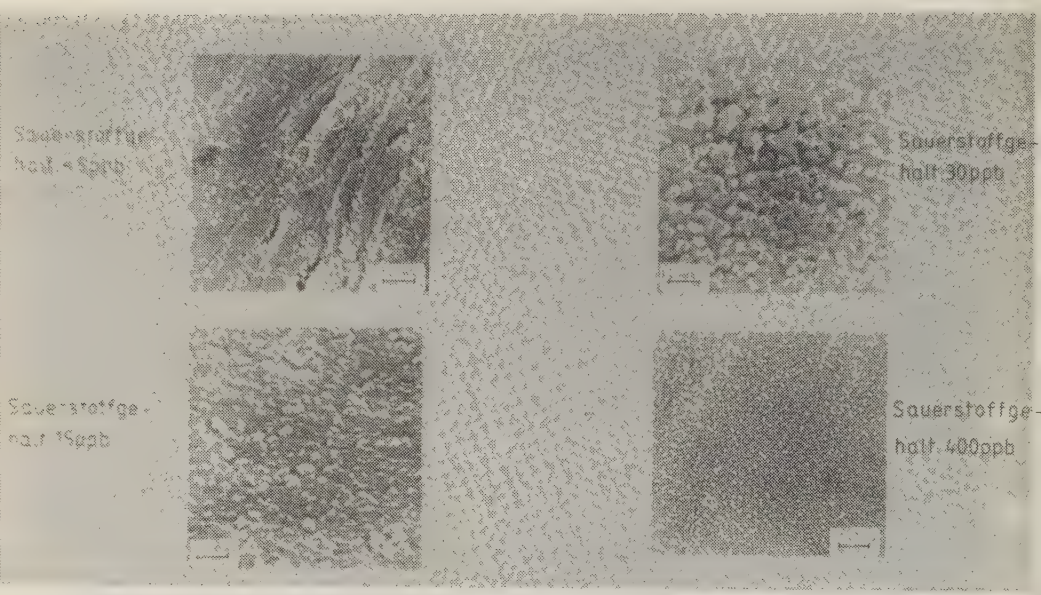

Abb. 79:
Deckschichtmorphologie in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt; KS 01; 220°C

bei höheren Sauerstoffgehalten und im sauerstofffreien stets nur glatte Oberflächen auflösbar. Am Grenzpotential hingegen erscheinen auch hier auf einer sehr feinen Grundschicht Kristallite.

4.5.2 Aufnahmen von Querschliffen

4.5.2.1 Sauerstofffreie Fahrweise

Aufnahmen im Lichtmikroskop liefern wenig Information. Es erfolgt daher eine Beurteilung der Deckschichten im REM (Abbildung 80, 81). Unabhängig von der Temperatur werden zweiphasige Schichten gefunden:
Innen feinkörnig und relativ dicht, außen grobstrukturiert. Die Gesamtdicke nimmt mit steigender Temperatur von ca. 600 nm (160°C) auf ca. 1200 nm bei 220°C zu (bei ca. 24 h Expositionsdauer). Probenverformung verkleinert das Verhältnis Innen-/Außenschichtdicke von 3:1 (160°C) im Bereich der Gleichmaßdehnung auf ca. 1:1 im Bereich der plastischen Zone. Bei 220°C wird das Verhältnis von ca. 2:1 auf 1:1 vermindert.

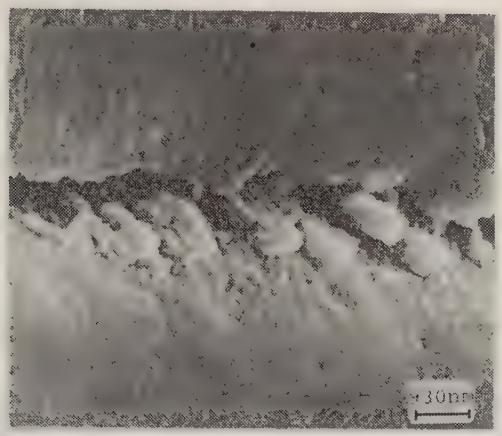

Abb. 80:

Querschliff: REM-Aufnahme; KS 05;
220°C; <5 ppb O_2 ; Expositionsdauer 24 h

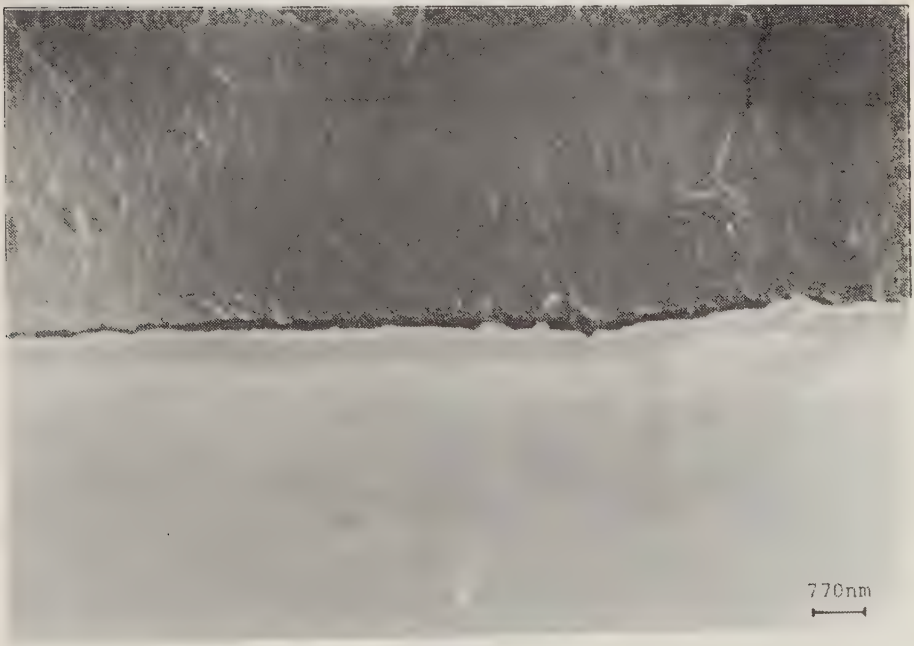

Abb. 81:

Querschliff: REM-Aufnahme, KS 02; 160°C, <2 ppb O_2;
Expositionsdauer 30 h

4.5.2.2 Sauerstoffdotierte Fahrweise

Im Empfindlichkeitsbereich der SpRK werden nur einphasige Schichten gefunden. Hier kehrt sich das Verhalten um. Die höhere Temperatur erzeugt (bei hohen Sauerstoffgehalten) eine dünnere Schicht. Bei 160°C (Abbildung 82) finden sich nach ca. 20 h Dicken von 1,3 bis 1,4µm, bei 220°C (Abbildung 83) nach 42 h bis 1µm in der plastischen Zone. Im Bereich der Gleichmaßdehnung liegt die Dicke bei 0,5 µm, bei 160°C ist wenig Unterschied zu bemerken.

Abb. 82:

Querschliff: REM-Aufnahme KS 01; 160°C; 30 ppb O_2; Expositionsdauer 19 h

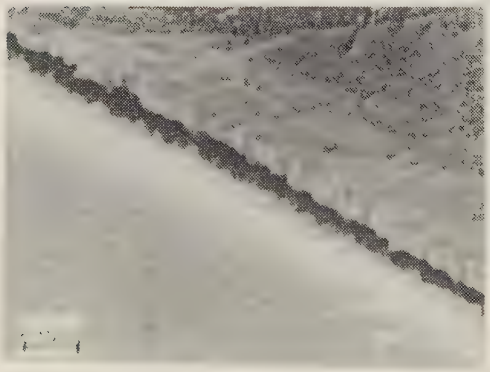

Abb. 83:

Querschliff: REM-Aufnahme KS 01; 220°C; 400 ppb O_2; Expositionsdauer 42 h

5. Diskussion

5.1 Elektrochemie in Hilfselektrolyten

Die im Passivbereich der Stähle auftretenden Peaks sind auf Sulfidauflösung zurückzuführen. Potentiostatische Messungen von Keller et al (33) an kompakten MnS-Elektroden zeigen ein Maximum der Stromdichte bei +200 mV (NHE). Der Abfall des Stroms bei höheren Potentialen könnte auf eine Bedeckung der Oberfläche mit Schwefel zurückgeführt werden (33, 34), oder, aufgrund der sehr guten Polarisierbarkeit der Sulfide, auf eine Verschiebung des Potentials am Sulfid über das makroskopisch eingestellte hinaus.

Bei eigenen Messungen an reinen FeS/MnS-Proben ergibt sich für beide Sulfide in sauerstofffreier Lösung ein um +400 mV (FeS) bzw. mehr als 300 mV (MnS) positiveres freies Korrosionspotential als das des Stahls im gleichen Elektrolyten. Damit wirken die Ausscheidungen zunächst als Lokalkathoden gegenüber der Matrix. In sauerstoffhaltigen Lösungen kann sich dieses Verhalten umkehren.

Das freie Korrosionspotential des FeS hängt vom pH mit 29 mV/pH ab. Keller et al (33) finden 40 mV/pH. MnS zeigt keine Abhängigkeit.

Versuche zur Aufklärung der an den Sulfiden ablaufenden Korrosionsreaktionen zeigen, daß bei anodischer Auflösung mehrere Prozesse ablaufen. Qualitativ nachweisbar waren nach langen Zeiten S^{2-}, SO_3^{2-} und SO_4^{2-}-Anionen. Nach Keller et al (33) entstehen bei hohen Überspannungen die Species S, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}. Eine Korrelation berechneter Potentialwerte für die Reaktionen S^{2-}/S; S^{2-}/SO_3^{2-} und S^{2-}/SO_4^{2-} mit den Meßwerten konnte nicht gefunden werden. Da aber ein Austausch von 6 bzw. 8 Elektronen im allgemeinen in Zwischenschritten abläuft und/bzw. die Einstellung von Gleichgewichtswerten hier extrem langsam abläuft, so daß auch galvanostatische Pulsmessungen kein Ergebnis brachten, kann angenommen werden, daß Zwischenschritte der Gleichgewichte S^{2-}/SO_3^{2-} bzw. S^{2-}/SO_4^{2-} erfaßt wurden. Zudem sind für die Konzentrationen im vorliegenden Fall nur Abschätzungen über die Löslichkeitsprodukte der zum Nach-

weis benutzten Fällungen möglich, die jedoch mit Angaben von Keller et al (33) größenordnungsmäßig übereinstimmen.

Tauchversuche (MCT) in sauerstoffhaltigen Chloridlösungen zeigen, daß im Gegensatz zur Meinung von Wranglen (24) nur maximal 10% der Ausscheidungen sog. "aktive" Sulfide darstellen. Der Angriff erfolgt entweder linienhaft an der Phasengrenze Metall/Ausscheidung oder flächenhaft an den Enden der Ausscheidung selbst. Die Vorstellung, daß "aktive" Sulfide von einer Hülle aus feindispers in der Matrix verteilten MnS-Teilchen umgeben seien (24) und in dieser Zone der primäre Angriff am Eisen beginnt, kann nicht bestätigt werden. Vielmehr wird bei flächenhaftem Angriff aus MnS-Teilchen selektiv Schwefel herausglöst. Ein Teil dieses Schwefels koaguliert an der Oberfläche. Dünne filmartige Bedeckungen können mit EDX nicht nachgewiesen werden. Das Auftreten von Anlauffarben um Angriffsstellen deutet jedoch auf ihre Existenz hin.

Die linienhafte Angriffsform ist zurückzuführen auf die Umhüllung der eigentlichen MnS-Ausscheidung mit einer dünnen (unter 1 µm) Schale aus Mn_2S. Somit liegen drei Phasen vor. Der Angriff beginnt am Mn_2S. Bei flächen- und linienhaften Schäden kommt es einmal durch mögliche Oszillationen der Sulfide zwischen anodischem und kathodischem Verhalten (bezüglich der Matrix) sowie sicher durch Ausbildung von Spaltbedingungen (Linienangriff) bzw. Belüftungselementen (Flächenangriff) zur Eisenauflösung und zur Ausbildung von Rostphasen. Einen Hinweis auf Belüftungselemente gibt das Auftreten von Rostringen.

5.2 Elektrochemische Messungen in Hochtemperaratur-Hochdruckwasser

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, daß sich die Stähle im Temperaturbereich von 25°C bis 220°C passivieren lassen. Im Passivbereich auftretende Stromdichten sind klein. Die Resultate stimmen mit Ergebnissen von Rohlfs (10) und Kilian (35) qualitativ gut überein. Bei nicht vorausgelagerten Proben hängt das Eintreten der Passivität von der Potentialvorschubgeschwindigkeit ab. Zu schnelle Potentialänderungsgeschwindigkeiten verhindern das Einsetzen der Passivität. Im Falle der Vorauslagerung im sauerstoffhaltigen Medium hingegen erweisen sich die Elektroden als un-

empfindlich gegenüber dem Potentialvorschub. Sie sind vollständig passiv. Gestützt werden diese Beobachtungen durch Impedanzmessungen bei 25°C in sauerstofffreien 0,05 m Na_2SO_4-Lösungen. Die Elektrode erweist sich als nahezu ideal passiv. Das einfachste Ersatzschaltbild für passive Systeme (R+RC-Glied) genügt zur Beschreibung des Frequenzganges.

Die Abhängigkeit der Passivstromdichten von der Temperatur liefert eine scheinbare Aktivierungsenergie um 10 kJ/mol. Die Eisenauflösung ist thermisch schwach aktiviert. Der Anstieg der Stromdichten deutet auf zunehmende Löslichkeit des Oberflächenoxids hin. Ein Wechsel im Mechanismus der Oxidbildung oberhalb 170°C, wie von Atkinson (36) vermutet, kann hier nicht gefunden werden.

Nach Messungen in sauerstofffreien 0,1 m Na_2SO_4-Lösungen bei 150 bis 290°C (37, 38) hängen die im Plateau gefundenen Stromdichten, außer von der Temperatur noch von den Strömungsverhältnissen ab. Es wird ein Abfall der Stromdichten (bei 290°C) von einigen mA/cm^2 in stagnierenden Lösungen auf um 100 $\mu A/cm^2$ bei Re = 1200 angegeben. Berücksichtigt man hier gegebene Reynoldszahlen (11000 bis 70000), so herrscht Übereinstimmung zwischen Messungen in gut leitenden Elektrolyten und schlecht leitendem Speisewasser.

Der Effekt des Abfalls der Summenstromdichten mit zunehmender Re-Zahl (T = const.) kann auf Spuren von Sauerstoff zurückgeführt werden. Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht verringert sich. Damit steigt der Diffusionsgrenzstrom der Sauerstoffreduktion an und der gemessene Summenstrom sinkt entsprechend ab.

5.3 Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen

Die erzielten Ergebnisse sollen jeweils im Vergleich mit Literaturangaben diskutiert werden. Zusätzlich wird ein Modell der SpRK vorgestellt.

Prinzipiell erscheint das Phänomen als Synergismus verschiedener Einflußgrößen, wie Elektrodenpotential (erzeugt durch Temperatur-Sauerstoff-Strömung), Verformungsgrad und dem Gehalt an nichtmetallischen Verunreinigungen. Beim Zusammentreffen bestimmter Bedingungen tritt SpRK auf.

In sauerstofffreien Lösungen wird hier, wie auch bei anderen Autoren (39 bis 61) keine SpRK-Empfindlichkeit festgestellt. Kritische Sauerstoffkonzentrationen/Potentiale in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Stähle finden sich in der Literatur nicht. Parker (62, 63), Hurst (39) und Hickling und Blind (47) geben lediglich Hinweise auf einen Einfluß der Orientierung der ausgeschiedenen Sulfide. Hurst nennt (bei 288°C) 10 ppb für Querlage und 200 ppb für Walzrichtung. Allgemeine Angaben über Grenzkonzentrationen reichen von 1000 ppb/100°C (64) über 100 ppb/200°C (43) bis zu Werten von 20 ppb/270°C und 12 ppb/288°C (53, 54). Bei 288°C reicht das Spektrum von um 5 ppb (59) bis 1000 ppb (64). Hier werden Werte von unter 15 ppb (220°C) bis 75 ppb (100°C) bei Dehnraten um 10^{-6} s^{-1} gefunden.

Mit steigender Temperatur und Expositionsdauer im Elektrolyten (die von der Dehnrate abhängt) sinkt die kritische Sauerstoffkonzentration. Eine mit steigender Temperatur zunehmende Empfindlichkeit wird in der Literatur ebenfalls berichtet (43, 58, 64). Allerdings soll bei 200°C (64) bzw. 250°C (43, 58) ein Maximum der Empfindlichkeit auftreten und bei höheren Temperaturen die Stähle unempfindlicher werden. Dies konnte bis 220°C nicht bestätigt werden.

Das freie Korrosionspotential erweist sich als unabhängig vom Werkstoff. Der Kurvenverlauf (Steilanstieg vom sauerstofffreien, bei höheren Sauerstoffgehalten geringere Änderung) wird auch von MacDonald et al (43) gefunden. Die Potentialdifferenz zwischen sauerstofffrei und 400 ppb beträgt ca. 500 mV.

Zugaben von Sauerstoff erlauben im schnellströmenden Medium eine hinreichend genaue Einstellung des Elektrodenpotentials der Stähle. Damit ist es möglich, kritische Potentiale für das Auftreten von SpRK anzugeben und so von Anlagendaten unabhängig zu sein. Es gilt dabei zu beachten, daß Potentialmessungen in HDHT-Wasser prinzipiell nicht auf einen Raumtemperaturstandard normierbar sind und somit viele Unsicherheiten auf eine reduziert werden.

Im vorliegenden Fall erweisen sich die kritischen Potentiale für das Auftreten von SpRK als werkstoffabhängig. Für Stähle mit hohem (0,022 Gew.%) und mittlerem (0,011 Gew.%) Schwefelgehalt fallen

sie zusammen. Der niedrig S-haltige Stahl hat ein um ca. 100 mV positiveres kritisches Potential. Hinzu kommt, daß der Sauerstoffbedarf dieses Stahls zur Potentialeinstellung wesentlich höher liegt als bei den anderen Materialien.

Über kritische Potentiale wird wenig berichtet. Bei Temperaturen von 280°C nennt Lloyd (45) ca. -200 mV (NHE), Congleton (65) ca. -100 mV (NHE), wobei in situ gemessene Potentiale, z.B. nach Greely (18), auf die Skala der Wasserstoffelektrode umgerechnet wurden.

In dieser Arbeit war es möglich, die Inkubations- und die Rißausbreitungsphase eindeutig zu trennen. Das Auftreten von SpRK erweist sich als abhängig von einer dehnratenunabhängigen kritischen Dehnung, mit der wiederum eine kritische Spannung, um 95% R_m verknüpft ist. Da die Stähle ausgeprägte Gleichmaßdehnung zeigen und Brucheinschnürung erst nach 95 bis 98% der Versuchszeit auftritt (optische Beobachtung), reduziert sich die Versuchsführung auf einen Test unter konstanter Last.

Allerdings ist das Aufbringen derart hoher Lasten im allgemeinen nicht üblich und so findet sich in der Literatur meist die Aussage, daß SpRK unter konstanter Last nicht auftritt (42 loc. cit.). Vreeland (66), Hurst (67), Kuniya et al (57) hingegen geben Grenzwerte von 64% R_m bzw. 95% R_m an. Die zugehörigen kritischen Dehnungen seien dehnratenabhängig und liegen zwischen 7% und 11%.

Choi (37) und MacDonald (43) sprechen pauschal von hohen Lasten. Hickling und Blind (47) nehmen an, daß kritische Dehnung in der Gegend der Streckgrenze vorliegt.

Mit dem Kriterium einer dehnratenunabhängigen kritischen Dehnung ist es möglich, über wahre Rißausbreitungsgeschwindigkeiten Aussagen zu treffen, da die Inkubationszeit bestimmt und von der Versuchszeit abgezogen werden kann. Weiterhin erfolgt die Rißausbreitung zeitlich konstant. Rißausbreitungsgeschwindigkeiten (RAG) hängen vom Material und über weite Bereiche wenig von der Sauerstoffkonzentration ab. Stark beeinflußt werden sie von der Temperatur. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Rißausbreitung ist werkstoffabhängig. Für den mittel- und hochschwefelhaltigen Stahl

finden sich etwa gleiche Werte. Der niedrig schwefelhaltige zeigt eine deutlich geringere Aktivierungsenergie.

Damit beeinflußt der Schwefelgehalt auch die Rißausbreitung. Es kann geschlossen werden, daß eine Reduzierung des Schwefelgehaltes erst deutlich unterhalb 100 ppm, etwa um 75 ppm, einen Effekt auf die Ausbreitung von Spannungskorrosionsrissen hat. Interessant wären in diesem Zusammenhang Untersuchungen an Stählen mit Schwefelgehalten unter 50 ppm bis hin zu schwefelfreien Modellschmelzen.

Die gefundene Unabhängigkeit der RAG von der Dehnrate dA/dt steht im Widerspruch zur vorhandenen Literatur (28, 29, 39, 48, 59), wo Abhängigkeiten der Form $\log v = m \cdot \log(dA/dt) + b$ angegeben werden. Nach Kondo (48) kann die Steigung m je nach Sauerstoffgehalt und Re-Zahl Werte zwischen 0 und 1 annehmen. m wird mit zunehmender Dehnrate kleiner (28).

Die Gründe für diese Diskrepanzen liegen in der konventionellen Auswertung, bei der Geschwindigkeiten aus dem Quotienten "Eindringtiefe des Schadens" und "gesamte Versuchszeit" gewonnen werden. Man erhält so eine Kurve, die sich mit steigender Dehnrate (Verkürzung der Inkubationsphase) asymptotisch der wahren RAG annähert.

5.4 Einfluß von Sulfiden auf Rißinitiierung und Rißausbreitung

MnS-Einschlüsse gelten allgemein als gefährlich (8, 39, 43, 47, 51, 52, 62, 64). Von dieser pauschalen Feststellung abgesehen, gehen die Meinungen über ihre Wirkung auseinander. Nach MacDonald (43) wirken Sulfide bis etwa 150°C rißinitiierend, oberhalb 150°C sollen unter "Pusteln" aus Hämatit Angriffe einsetzen.

Törrönen (51) nennt 400 ppb als untere Sauerstoffgrenzkonzentration für die initiierende Wirkung von MnS-Einschlüssen. Darunter sollen Risse an mechanischen Verletzungen der Oberfläche (z.B. Drehriefen) beginnen.

In dieser Arbeit kann gezeigt werden, daß MnS-Einschlüsse unter allen Bedingungen zwingend notwendig zur Rißinitiierung sind. Zudem beeinflussen sie die Rißausbreitung.

5.5 Modellvorstellung zur Spannungsrißkorrosion von schwefelhaltigen Feinkornbaustählen in Hochdruck-Hochtemperatur-speisewasser

Sämtliche oben diskutierte Größen beeinflussen das SpRK-Verhalten. Sie lassen sich in drei Gruppen teilen:

Mechanische Komponente, elektrochemische Komponente, werkstoffseitige Komponente.

Die Auflistung der einzelnen Elemente dieser Gruppen liefert ein Lastenheft, dem eine Modellvorstellung genügen muß. Zudem ist zu trennen zwischen Initiierung und Ausbreitung.

Durch das Zusammenspiel von Sauerstoffgehalt, Re-Zahl, Temperatur und Werkstoff stellt sich über den Diffusionsgrenzstrom der Sauerstoffreduktion nach der Zeit t_o ein stabiles freies Korrosionspotential ε_r ein. Liegt dieses Potential im Bereich der Passivitat ($\varepsilon_r > \varepsilon_p$), so bilden sich parabolisch wachsende Oxiddeckschichten aus. Im sauerstofffreien Fall bestimmt die Reduktion von H^+-Ionen die Lage des freien Korrosionspotentials ($\varepsilon_r < \varepsilon_p$).

Falls $\varepsilon_r > \varepsilon_p > \varepsilon_{cr}$, erfolgt nach einer Zeit t_1 (mit $t_1 > t_{Acr} < t_v$) ein Angriff bevorzugt an "aktiven" Sulfiden ($\varepsilon_r > \varepsilon_s$), die parallel zur Oberfläche orientiert sind. Der Angriff läuft sehr langsam (unter 2 µg/cm^2 h (33)). Es kann Spaltbildung an der Phasengrenze Sulfid/Matrix auftreten. Ein Herausfallen der Ausscheidung ist möglich. Dies führt aber lediglich zu flachen Mulden in der Oberfläche. Die Kerbwirkung solcher Mulden kann vernachlässigt werden.

Sobald die plastische Dehnung A_{pl} gleich der kritischen Dehnung A_{cr} wird, bilden sich durch mechanische Trennung von Matrix und Ausscheidung Randspalte um jene Ausscheidungen, die spitzwinklig zur Oberfläche liegen und diese durchstoßen. Ebenso können von dicht unter der Oberfläche im Metallinneren befindlichen Ausscheidungen Risse ausgehen, die nach außen dringen. Im zweiten Fall

entsteht ein Kanal im µm-Bereich, der zur Ausscheidung führt. Die Oberfläche sinkt ein.

In beiden Fällen kann Elektrolyt hinzutreten. Nach wenigen µm ist die Sauerstoffverarmung so stark, daß sich ein Belüftungselement ausbildet mit anodischer Metallauflösung im Riß und kathodischer Sauerstoffreduktion an der Außenwand bei Potentialdifferenzen bis zu 500 mV zwischen innen und außen. Es bildet sich Magnetit, der die Rißflanken bedeckt. Durch die anliegenden hohen Spannungen werden aber fortlaufend Gleitsysteme betätigt. Da die Materialien starke Grobgleitung zeigen, können austretende Gleitstufen an der Rißspitze die gebildete Oxidschicht durchstoßen und damit freie Metalloberfläche erzeugen.

Eine Ansäuerung des Spaltelektrolyten ist in Reinstwasser allein nicht möglich, da zum Ladungsausgleich zunächst nur OH^--Ionen vorhanden sind. Sulfide gehen aber am Neutralpunkt mit den oben erwähnten geringen Auflösungsgeschwindigkeiten in Lösung. Damit liefern sie S^{2-}/HS^--Anionen und die Bruttoreaktion $S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$ ermöglicht eine pH-Absenkung im Rißgrund. Diese Ansäuerung erhöht sowohl die Metall- als auch die Sulfidauflösung. Der Befund, daß am Rißanfang noch nahezu unangegriffene Sulfide vorhanden sind, und erst nach weiterem Eindringen innen vorhandene angegriffen werden, stützt diese Annahme.

Der Prozeß der Magnetitbildung, entweder über die Schikorr-Reaktion ($3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$) oder über den direkten Umsatz von Eisen mit Wasser ($3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 2H_2$; etwa ab 200°C), liefert Wasserstoff. Daß dem so ist, zeigt auch die optische Beobachtung von aus Rissen austretenden Gasblasen. Die Hemmung der Rekombination durch S-Anionen kann nicht sehr stark sein. Korrosionswasserstoff wird durch laufende Versetzungen ins Gitter eingeschleppt. Er konzentriert sich an Orten höchster Spannung in der plastischen Zone vor dem Rißkeim. Hierbei handelt es sich um das Spannungsfeld des auslösenden Sulfideinschlusses. Dort trägt er zur Versprödung des Gitters bei und erleichtert die Materialtrennung. Die Folge sind Sprödbrüche mit charakteristischer Facettenorientierung.

Trifft das Spannungsfeld einer von einer Quelle aus ins Material laufenden Rißfront auf andere Ausscheidungen, so diffundiert die vorauseilende Wasserstoffwolke bevorzugt in deren Spannungsfeld. Damit ist ein Wechsel der Facettenorientierung verbunden. Das heißt, MnS-Ausscheidungen können beim Vorliegen mechanischer Spannungen als Wasserstofftraps angesehen werden (67). Damit wird der Abfall der scheinbaren Aktivierungsenergie der Rißausbreitung von um 20 kJ/mol bei höheren Schwefelgehalten auf ca. 12 kJ/mol bei niedrigeren Schwefelgehalten erklärbar. Die gefundenen Aktivierungsenergien stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (68, 69, 70) über die Diffusion von Wasserstoff in Stählen.

5.6 Deckschichtmorphologie

5.6.1 Sauerstofffreie Fahrweise

Das freie Korrosionspotential bestimmt die Art der Deckschicht. Im sauerstofffreien Betrieb wird das Zustandsgebiet des Magnetits nicht verlassen. Die beobachteten Doppelschichten stehen in Übereinstimmung mit der Literatur (10, 71-78). Allerdings wird die von Potter und Mann (71, 72) angegebene Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 1 µm/Monat in stagnierenden Lösungen um einen Faktor 50 übertroffen. Auch ändert die Schicht nach Verletzung durch Aufreissen bei plastischer Verformung ihre Morphologie nicht. Ein Übergang zu laminarer Magnetitbildung (71, 72) wird nicht beobachtet. Es erfolgt lediglich eine Verdickung des Films im plastischen Bereich.

5.6.2 Sauerstoffdotierte Fahrweise

Für sauerstoffhaltige Wässer liegen widersprüchliche Aussagen vor (10, 48, 75, 76, 79-82). Hier sollen einphasige (82) dichte Hämatit oder dichte Doppelschichten (Fe_3O_4/Fe_2O_3) auftreten (47, 74, 76, 79, 80, 81). Von porösen Schichten berichten Horii (76) und Mizuno (83). Der Sauerstoffgehalt und die Temperatur werden als Parameter für den Umschlag zu Fe_3O_4/Fe_2O_3-Schichten genannt (76). Rohlfs (10) beobachtete mehrlagige Schichten mit Pustelbildung an der Oberfläche, bestehend aus einer $FeOOH/Fe_2O_3$-Membran, gefüllt mit Magnetit. MacDonald (43) berichtet von Hämatit Türmen. In der vorliegenden Arbeit können in Querschliffen bei höheren Sauer-

stoffgehalten stets nur einphasige Schichten nachgewiesen werden. "Pusteln" sind nicht zu finden. Die Schichtdicken (700 nm bis 1 µm) korrelieren (bei 160°C) mit extrapolierten Werten aus optischen Beobachtungen. Das Wachstum scheint parabolisch und damit diffusionskontrolliert. In Anlehnung an Krägeloh und Navab-Motlagh (77) sind Massenströme von Eisen zur Lösungsseite und Sauerstoff zur Metallseite anzunehmen. Eine Aufspaltung in epitaktische/topotaktische Wachstumsorientierung ist nicht möglich.

REM-Aufnahmen der Außenseite belegen, wie die Morphologie der Deckschichten vom Sauerstoffgehalt und damit (isotherm, Re=const.) vom Elektrodenpotential abhängt. Es kann auf einen Übergang von dichten Fe_2O_3-Schichten bei -150 mV auf reine Fe_3O_4-Schichten ab -550 mV geschlossen werden. Der Übergang deutet sich durch zunehmende Porösität der vorher dichten Oxidschichten mit fallendem Potential an. Man kann annehmen, daß zunächst aus dem Zustandsgebiet stabilen, lösungsseitigen Fe_2O_3 das Gleichgewicht Fe_2O_3/Fe_3O_4 erreicht wird, um dann in das Zustandsgebiet des Magnetits zu gelangen. Die Form der Abhängigkeit des freien Korrosionspotentials vom Sauerstoffgehalt deutet ebenfalls auf zwei Gleichgewichte mit scharfem Übergang hin. In diesem Übergangsbereich können beide Phasen nebeneinander lösungsseitig existieren. Die Morphologie wird von kinetischen Randbedingungen gesteuert.

6. Zusammenfassung

In CERT-Versuchen mit Dehnraten von 10^{-7} s^{-1} bis 10^{-5} s^{-1} in simuliertem heißem (100°C bis 220°C) strömendem ($35000 < Re < 70000$) Kesselspeisewasser, das mit NH_3 auf einen pH-Wert von 8,5 (25°C) und eine damit korrespondierende Leitfähigkeit von 0,95 µS/cm gebracht worden war, erfolgte die Prüfung dreier Feinkornbaustähle des Typs 22NiMoCr37 (Werkstoff-Nr. 1.6751). Der Schwefelgehalt betrug 0,005 bzw. 0,011 bzw. 0,022 Gew.%.
Die Dotierung des Speisewassers mit Sauerstoff (5 ppb bis 400 ppb) als weiterem Parameter bewirkt eine stabile Einstellung des freien Korrosionspotentials ε_R unabhängig vom Werkstoff. Die Potentialunterschiede zwischen nominell sauerstofffrei und 400 ppb Sauerstoff betragen bis zu 500 mV. Im ersteren Fall befindet man sich im Zustandsgebiet des Magnetits, im zweiten im Fe_2O_3-Zustandsgebiet.
Als Maß für die Schädigung durch Spannungsrißkorrosion (SpRK) dient hier u.a. die Brucheinschnürung. Über ε_R aufgetragen, nimmt sie mit fallendem Potential zunächst annähernd linear zu, um nach Unterschreiten eines Grenzpotentials auf den Wert der sauerstofffreien Fahrweise (keine SpRK) zu springen. Die Grenzpotentiale sind werkstoff- und temperaturabhängig. Für hoch- und mittelschwefelhaltige Stähle fallen sie zusammen. Der niedrigschwefelhaltige Stahl liegt um bis zu 120 mV positiver.
Versuchsunterbrechungen an Betriebspunkten hoher SpRK-Empfindlichkeit zu sukzessiv steigenden Zeiten ermöglichen die Trennung von Inkubationsphase und der Phase stabiler, unterkritischer Rißausbreitung. Es ergibt sich eine von Werkstoff, Temperatur und Dehnrate unabhängige kritische plastische Dehnung A_{cr} (ca. 6,5%), unterhalb der keine SpRK auftritt. Rißausbreitung erfolgt zeitlich konstant. Zur kritischen Dehnung gehört eine kritische Nominalspannung von ca. 0,95 Rm. In Verbindung mit der ausgeprägten Gleichmaßdehnung der Stähle kann daher von der aufwendigen Versuchstechnik mit konstanten Dehnraten (CERT) auf die wesentlich einfachere Versuchsführung unter konstanter Last übergegangen werden.

Es lassen sich, um den Betrag der Inkubationszeit korrigierte, wahre Rißausbreitungsgeschwindigkeiten angeben. Diese sind unabhängig von der Dehnrate, abhängig von Material und Temperatur. Sie erlauben die Angabe scheinbarer Aktivierungsenergien E_a der Rißausbreitung. Für den hoch- und mittelschwefelhaltigen Stahl liegt E_a bei 22 kJ/mol, für den niedrigschwefelhaltigen bei 14 kJ/mol.

Es läßt sich zeigen, daß spitzwinklig die Oberfläche durchstoßende oder dicht unter ihr befindliche MnS-Ausscheidungen zur Rißinitiierung notwendig sind. Der Startvorgang erfolgt entweder durch mechanische Trennung Suldfid/Matrix oder durch, die Oberfläche durchdringende Innenrisse.

Rißausbreitung findet im Spannungsfeld der Ausscheidungen statt. Es wird vermutet, daß an, durch Grobgleitung an der Rißspitze erzeugten, aktiven Stellen Korrosionswasserstoff (über Magnetitbildung) entsteht, der durch laufende Versetzungen in das Gitter eingeschleppt wird. Er konzentriert sich an Orten höchster Spannung auf. Damit wirken Sulfide unter anliegender Zugspannung als Wasserstoff-traps.

Insgesamt kann ein anodischer Mechanismus mit überlagerter Wasserstoffversprödung angenommen werden.

Die Aufnahme von, um den Betrag des Ohm´schen Spannungsabfalls zwischen der Kapillare der Bezugselektrode und der Meßelektrode (IR Drop) korrigierter, Summenstromdichte-Potential-Kurven im Temperaturbereich von 25°C bis 220°C weist die gute Passivierbarkeit der Stähle nach.

7. Literaturverzeichnis

(1) C. Düren et al:
Schneiden + Schweißen 26 Jg., Heft 11 (1974) 421-425

(2) P. H. Effertz, H. Meisel:
Der Maschinenschaden 54, 2 (1981) 41-76

(3) P. H. Effertz et al:
VGB Kraftwerkstechnik 62, 5 (1982) 390-408

(4) H. Kreye et al:
Archiv Eisenhüttenwesen 48, 5 (1977) 291-95

(5) Private Mitteilungen: KWU

(6) EPRI NP 2853: T 115-5, Final Report, Feb. 1983

(7) Th. Nikol:
Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1983)

(8) R. Kiessling in "Sulfide Inclusions in Steel";
ASM 1975 p 105 ff, Ed. J. de Barbadillo, E. Snape

(9) R. Freier:
Chemie des Wassers in thermischen Kraftanlagen
Berlin, New York, de Gruyter 1984

(10) U. Rohlfs:
Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg (1982)

(11) B. Kabanov:
Acta physicochimica URSS/5 (1936) 193-200

(12) W.F. Bogaerts, A.A. van Haute:
9th ICMC, Toronto 1984

(13) M.J. Danielson:
NACE, Vol. 39, No. 5 (1983) 202-203

(14) M.J. Danielson:
NACE, Vol. 35, No. 5 (1979) 200-204

(15) G. Gabetta, E. Caretta:
ICCGR-Meeting, März 1983, Mailand

(16) Gmelin:
Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Silber, Teil A4,
Elemente

(17) D.D. MacDonald:
J. of the Electrochemical Soc., 126 (1979) 1618-24

(18) R.S. Greely et al:
J. Phys. Chem. 64 (1960) 652

(19) W. Tiedt:
Technischer Bericht No. 4, März 1968
Chemische Apparatur 90, Jhrg. 1966 und 91. Jhrg. 1967

(20) J. Lahrs:
Fortschrittsbericht VDI-Zeitung, Reihe 3, Nr. 40

(21) R.N. Parkins:
Metals Techn. 03.04.1982, Vol. 9

(22) V. Markovac, M. Cohen:
J. of the Electrochem. Soc. 144 (1967) 678-81

(23) K. Rippstein:
Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1982)

(24) G. Wranglen:
Corr. Sci., 14 (1974) 331 ff

(25) G. Leibinger:
Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1983)

(26) G. Falk, E. Lange:
Zeitung für El. Chem. 54 (1950) 132

(27) G. Falk et al:
Zeitung für El. Chem. 55 (1951) 396

(28) P.M. Scott:
Corr. Sci. 25 (1985) 583-606

(29) F.P. Ford:
ICCGR-Meeting Fontainebleau, Mai 1986

(30) H. Kaesche:
Vorlesungsskript: HT-Oxidation, Univ. Erlangen-Nürnberg

(31) L. Loewenherz:
Z. f. Instrumentenkunde 1889, S. 316 ff

(32) G. Tammann:
Nachr. der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen (1919) 78 ff

(33) H. Keller et al:
Werkstoffe und Korrosion 32 (1981) 275-81

(34) H. Kaesche:
Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 185

(35) R. Kilian:
Private Mitteilung

(36) J.P. Atkinson:
ICCGR-Meeting, Fontainebleau,Mai 1986

(37) H. Choi et al:
Corr. 38 (1982) 76-83

(38) F. Umemura, T. Kawamoto:
Corr. Engineering, Tokyo 30 (1981) 276-81

(39) P. Hurst et al:
Corr. Sci. 25 (1985) 651-71

(40) J.R. Weeks:
Corr. Sci. 25 (1985) 757-68

(41) J. Congleton et al:
Corr. Sci. 25 (1985) 769-88

(42) R.A. Davis:
Corr. (NACE) 19 (1983) 45t-55t

(43) D.D. MacDonald:
EPRI 2853 T115-5 Final Report (1983)

(44) F.P. Ford, M.J. Povich:
GE-Report No. 79 CRD 007 (1979)

(45) G. Lloyd in:
Minutes of Subcomittee II, Mechanisms ICCGR-Meeting,
Oct. 1983, Schenectady, USA

(46) M. Fox:
EPRI 22 No. 2 (1983) 17-21

(47) J. Hickling, D. Blind:
Wird veröffentlicht in "Nuclear Energy and Design"

(48) J.D. Atkinson:
ICCGR-Meeting, Mailand (1983)

(49) T. Kondo:
ICCGR-Meeting, Mailand (1983)

(50) G. Lloyd:
ICCGR-Meeting, Akron/Ohio USA (1984)

(51) K. Törrönen:
ICCGR-Meeting, Akron/Ohio USA (1984)

(52) K. Törrönen:
ICCGR-Meeting, Akron/Ohio USA (1984)

(53) M.E. Indig,J.E. Weber:
Corr. 41 (1985) 19 f

(54) M.E. Indig et al:
Review in Coatings and Corr. 5(1985) 173-225

(55) T. Kawakubo, M. Hischida:
Corr. 40 (1984) 120-126

(56) K.J. Kessler, E. Wendler-Kalsch:
Werkstoffe und Korrosion 28 (1977) 78-85

(57) J. Kuniya et al:
Corr. Engineering Tokyo Boshoku gijutsu 32 (1983) 264-70

(58) E. Lenz et al:
Private Mitteilungen

(59) E. Lenz, N. Wieling:
Private Mitteilungen

(60) L.G. Ljungberg:
Proc. of Corr., New Orleans, paper 165, 2-6 April 1984

(61) Mizuno et al:
Corr. NACE 06.-10. April 1981, Toronto, paper 21, pp 1-10

(62) J.G. Parker, G. Wigmore:
Metals Technology, Vol. 9, Juni 1982, 216-220

(63) J.G. Parker:
Br. Corr. J. Vol. 8 (1973) 124-127

(64) H. Choi et al:
Corr. Vol. 39, No. 3 (1982) 136-144

(65) J. Congleton:
ICCGR-Meeting, Fontainebleau, Mai 1986

(66) D.C. Vreeland, G.G. Gaul, W.L. Pearl:
Corr. 18 (1962) 3687-3777

(67) P. Hurst:
ICCGR-Meeting, Fontainebleau, Mai 1986

(68) Gye-Won Hong, Jai-Young Lee:
Acta Met. Vol. 32, No. 10 (1984) 1581-1589

(69) H. Seßner:
Diplomarbeit,Univ. Erlangen-Nürnberg (1983)

(70) H.J. Maier:
Diplomarbeit,Univ. Erlangen-Nürnberg (1986)

(71) E.C. Potter, G.M.W. Mann:
Br. Corr. J., Vol. 1, (1965) 26

(72) E.C. Potter, G.M.W. Mann:
Chemistry and Industry (1963) 1768

(73) C. Düren et al:
Schweißen und Schneiden, 26. Jhrg. Heft 11 (1974) 421-425

(74) H.S. Gadiyar, N.S. Elavathu:
Corr., Vol. 36, No. 6 (1980) 306-312

(75) P.L. Harrison:
Corr. Sci., Vol. 7 (1967) 789-794

(76) Y. Horii et al:
9th ICMC Toronto 1984

(77) E. Krägeloh, M.M. Navab-Mothlagh:
Z. Werkstofftechnik 9 (1978) 400-406

(78) P.W. Teare et al:
VGB Speisewassertagung (1965) 2-7

(79) D.C. Douglas, F.C. Zyzes:
Corr. 13 (1957) 361-374

(80) L.O. Härdelius:
Mitteilung der VGB, Heft 101 (1966) 132-141

(81) T. Iwahori et al:
Corr. Engineering, Tokyo 32, No. 8 (1983) 435-441

(82) M.B. Strauss, M.C. Bloom:
J. of the Electrochemical Soc. 107 (1960) 73-79

(83) T. Mizuno et al:
Corr. (NACE) Houston 21 (1981) 1-10

Herrn Professor Dr. H.Kaesche danke ich für die Übertragung und Betreuung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mich bei der experimentellen Durchführung unterstützten.

Erlangen, Oktober 1986

Lebenslauf

Name, Vorname	Rippstein, Klaus
Geboren:	06.08.1957 in Haßfurt/Bayern
Eltern:	Theo und Maria Rippstein, geb. Wach
Schulbildung:	1963-1967 Volksschule Ebelsbach 1967-1976 Gymnasium Haßfurt 1976 Abitur
Wehrdienst:	01.07.1976-30.09.1977 Grundwehrdienst als Kfz- und Panzerschlosser
Studium:	WS 1977-WS 1982 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg
Diplomprüfung:	01.12.1982
Promotion:	Beginn am 01.04.1983 am Institut für Werkstoffwissenschaften IV als wissenschaftlicher Mitarbeiter 01.01.1985: Ernennung zum Akademischen Rat a.Z. 19.12.1986: Promotionsprüfung

COPY-SHOP
Pfarrstraße 9
8520 Erlangen Tel. 28525